338. F. Kehrmann: Kurze Bemerkung zur Abhandlung von R. Wizinger: Über Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe¹).

(Eingegangen am 8. August 1927.)

Hr. Wizinger hat kürzlich eine Anzahl von Farbsalzen beschrieben, die sich vom Tetraphenyl-äthan ableiten. Er formuliert sie als nichtchinoide Dicarbonium-Salze, während nach seiner Ansicht die chinoiden Formeln zu verwerfen sind. Es scheint mir demgegenüber doch notwendig, eindringlich zu betonen, daß die Chinon-Theorie eine restlose Erklärung von Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Salze zu geben imstande ist. Sämtliche neuen Farbsalze lassen sich nach dem Schema des Chlorids aus Tetrakis-[(dimethyl-amino)-phenyl]-äthylen sehr schön als chinoide Dimonium-resp. Di-oxonium-Salze formulieren:

$$\begin{bmatrix} (CH_3)_2 N. C_6 H_4 \\ (CH_3)_2 N. C_6 H_4 \end{bmatrix} \dot{C} - \dot{C} \cdot \begin{bmatrix} C_6 H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6 H_4 . N(CH_3)_2 \end{bmatrix} 2CI^{-1}$$

Carbonium-Form nach v. Baeyer2) modifiziert von Wizinger nach Dilthey

$$\begin{bmatrix} (CH_3)_2 N \cdot C_6 H_4 \\ (CH_3)_2 N \cdot C_6 H_4 \end{bmatrix} C - C < C_6 H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \cdot (CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2 \end{bmatrix}^{++}_{2C1^-}.$$

chinoide Imonium-Form

und ferner

$$\begin{bmatrix} \text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4\\ \text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4 \end{bmatrix} \dot{\text{C}} - \dot{\text{C}} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3\\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3 \end{matrix} \end{bmatrix} \dot{\text{2CIO}}_4 -$$

Carbonium-Form

$$\begin{bmatrix} \text{CH}_3\text{O}.\,\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O}.\,\text{C}_6\text{H}_4 \end{bmatrix} \text{C} - \text{C} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 .\,\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 .\,\text{OCH}_3 \end{bmatrix} \text{2ClO}_4 -$$

chinoide Oxonium-Form

Das sog. Anhydro-tetrakis-[oxy-phenyl]-glykol formuliert Wizinger übrigens selbst chinoid:

$$HO.C_6H_4>C-C< C_6H_4.OH$$

Der wesentliche Unterschied beider Formulierungen besteht darin, daß in den chinoiden Formeln basischer Stickstoff resp. Sauerstoff vorkommt, während in Wizingers Formeln genau wie bei v. Baeyer der Kohlenstoff basisch erscheint, oder, um mit anderen Worten dasselbe zu sagen, in Wizingers Formeln ist der Kohlenstoff ionogen, während in den chinoiden Formeln jeweils Stickstoff oder Sauerstoff ionogen sind.

Ich möchte nun sagen, daß ich irgend einen Beweis dafür, daß hier die Carbonium-Formeln vorzuziehen sind, aus Wizingers Mitteilungen nicht entnehmen kann. Mir scheint im Gegenteil, daß die Existenz des bestimmt chinoiden sog. Anhydro-tetrakis-[oxy-phenyl]-glykols ganz entschieden zu-

¹) B. **60**, 1377 [1927].

²⁾ Ungefähr das, was Wizinger hier durch Punkte, Kreuze und Striche ausdrückt, deutete bekanntlich früher, B. 38, 569 [1905], v. Baeyer bei den Triphenylmethan-Derivaten durch die Zickzack-Valenz an.

gunsten der chinoiden Formulierung auch der Farbsalze³) ins Gewicht fällt, denn sie erlaubt es, die Existenz farbiger chinoider Imin-Basen vorauszusehen, die gerade, wie in der Triphenyl-methan-Reihe, durch Säure-Addition an den Imin-Stickstoff Farbsalze bilden werden. Ferner werden im allgemeinen überall da, wo Cmit N oder O als basen-bildendes Element konkurriert, die letztgenannten Elemente in erster Linie als ionogene Zentralstellen und als Träger koordinativer Lücken in einer Verbindung von Salz-Natur auftreten. Nur, wenn bei Abwesenheit dieser Elemente, oder nach ihrer vorherigen Ausschaltung durch Salz-Bildung an ihnen, noch darüber hinaus basische Eigenschaften von C-Verbindungen in Erscheinung treten, darf, resp. muß dafür der Kohlenstoff verantwortlich gemacht werden.

Ich habe von diesen und noch anderen Gesichtspunkten aus vor einigen Jahren⁴) die Eigenschaften der Triphenyl-methan-Farbstoffe eingehend diskutiert und sehe vorderhand keinen Grund, meine Auffassung zu revidieren⁵).

Lausanne, 5. August 1927, Organ. Universitäts-Laboratorium.

339. O. Hinsberg und Robert Meyer: Über die Einwirkung von Amino-acetalen auf Phenole (II. Mitteilung).

[Aus d. Laborat. von Hinsberg u. d. Hauptlaborat. d. Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering.] (Eingegangen am 9. August 1927.)

Die weitere Untersuchung des Einwirkungsprodukts von Aminoacetal auf Gallussäure hat ergeben, daß ihm nicht, wie in der ersten Abhandlung¹) auf Grund der Analyse des Chlorhydrats angenommen wurde, die Formel I zukommt, daß vielmehr ein Anhydrid II vorliegt. Die Verbindung ist demnach ein Derivat des Phthalids und kann als rac. Lacton des Gallussäure-2-äthanolamins bezeichnet werden.

Ganz analoge Verbindungen erhält man, wenn Methylamino-acetal mit Gallussäure, sowie Amino-acetal mit Pyrogallol-sulfonsäure in Reaktion gebracht werden. Auch hier entstehen Verbindungen von nur schwach saurem Charakter, welchen die Anhydridformel zugeschrieben werden muß.

³⁾ Die höchstsäurigen Salze bleiben hier außer Betracht.

⁴⁾ Helv. chim. Acta 7, 1057 [1924], Ges. Abh. IV, 66.

⁵) Siehe im übrigen meine Stellungnahme zu Diltheys Theorie im nächsten Heft der Helv. chim. Acta.

¹⁾ B. **56**, 852 [1923].