

Methyl-5-chloramyl-äther, $\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}^{13}$.

Aus 10 g Monomethyl-äther des Pentamethylenglykols, 1.6 g Pyridin und 4.6 g Phosphortrichlorid erhielten wir ca. 7 g (60% d. Th.) Chlor-äther vom Sdp. 168° unter 758 mm Druck. Da die Flüssigkeit bei der Destillation etwas trüb geworden war (Zersetzung?), wurde sie durch Vakuum-Destillation gereinigt und so vollkommen klar gewonnen.

Sdp.₅ = 41°, d_4^{20} = 0.9714, n_D^{20} = 1.42817, n_D^{20} = 1.43036, n_D^{20} = 1.43586, n_D^{20} = 1.44042.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	35.18	36.34	36.75	37.08	0.57	0.90
Ber.	35.25	36.42	36.81	37.15	0.57	0.90
E	-0.07	-0.08	-0.06	-0.07	±0.00	±0.00

0.1293 g Sbst.: 0.1380 g AgCl (nach Carius).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCl}$. Ber. Cl 25.97. Gef. Cl 26.40.

Monoäthyl-äther des Pentamethylenglykols, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{OH}$.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Äthyl-3-chlorpropyl-äther wurde in diesem Falle erst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade sichtbar. Die Darstellung geschah dann weiter, wie bei dem entsprechenden Monomethyl-äther angegeben ist. Ausbeute ca. 28% d. Th.

Sdp.₉ = 89—91°, Sdp.₇₇₃ = 203.0—203.2°, d_4^{20} = 0.9067, n_D^{20} = 1.42695, n_D^{20} = 1.42907, n_D^{20} = 1.43434, n_D^{20} = 1.43862.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	37.41	37.57	37.98	38.30	0.57	0.89
Ber.	37.52	37.69	38.09	38.41	0.57	0.89
E	-0.11	-0.12	-0.11	-0.11	±0.00	±0.00

0.1406 g Sbst.: 0.3260 g CO_2 , 0.1535 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 63.58, H 12.19. Gef. C 63.25, H 12.36.

249. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, I. Mitteil.: H. Kautsky und A. Hirsch: Carbonsäure-Reduktion durch induzierte, intramolekulare Umlagerung von Siloxen-Säurederivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. April 1931.)

Die erste Untersuchung über Energie-Übertragungen an Grenzflächen ist eigentlich die Synthese einer Farbstoff-Chemiluminescenz¹⁾, welche von einigem Wert für das Fortschreiten der Aufklärung biologischer Leuchtvorgänge²⁾ war; sie findet sich schon in früheren ausführlichen Arbeiten¹⁾. An dieser Stelle sei nur mit wenigen Worten das Wesentlichste herausgegriffen: An Oberflächen leicht oxydabler, selbst nicht emissions-fähiger, permutoider Siliciumverbindungen (Siloxen, $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$, teilweise oxydiert) wurden basische,

¹³⁾ Frühere synthetische Versuche: v. Braun, B. **42**, 1435 [1909]; A. **382**, 37 [1911].

¹⁾ H. Kautsky u. H. Zocher, Ztschr. Physik **9**, 267 [1922], **29**, 308 [1923]; Naturwiss. **11**, 194 [1923]; — H. Kautsky u. Neitzke, Ztschr. Physik **31**, 60 [1925].

²⁾ E. N. Harvey, Bull. Nat. Research Council **59**, 59 [1927].

fluoreszierende Farbstoffe polar adsorbiert. Oxydation der Grenzfläche erregt die an der Oberfläche haftenden Farbstoff-Moleküle zu heller Emission, die der durch Licht erregbaren Fluorescenz völlig gleicht. Die Oxydations-Energie der Grenzfläche wird demnach auf die chemisch gebundenen Farbstoff-Moleküle übertragen und übernimmt dabei die Rolle der absorbierten Licht-Energie bei der Fluorescenz. Auch bei anderen Untersuchungen an Siloxen-Derivaten fanden sich Übertragungen von chemischer und Licht-Energie in den Grenzflächen³⁾.

Daher war es naheliegend, zu versuchen, die Reduktion der Kohlensäure — gebunden an Oberflächen solcher Siliciumverbindungen — durch Oxydation oder Bestrahlung herbeizuführen. Eine Reduktion der Kohlensäure durch anorganische Verbindungen ist in der Natur bei kohlenstoffautotrophen Bakterien zu finden.

Bei der chemosynthetischen Reduktion der Kohlensäure durch diese Bakterien, die H_2S , H_2 , NH_3 usw. unter Energie-Gewinn oxydieren, ist es wahrscheinlich, daß der Sauerstoff der Kohlensäure nicht wie bei der Photosynthese frei wird, sondern auch eine Oxydation dieser anorganischen Verbindungen auf Kosten des Kohlensäure-Sauerstoffs stattfindet. Die Reduktion der Kohlensäure wäre demnach in vielen dieser Fälle ein induzierter exothermer Vorgang, dessen Aktivierungs-Energie durch eine gleichzeitig verlaufende Oxydation mit molekularem Sauerstoff geliefert wird. In unserem Falle der Kohlensäure-Reduktion soll die Siliciumverbindung gewissermaßen die Rolle des Wasserstoffs oder Schwefelwasserstoffs übernehmen. Nicht vergleichbar ist natürlich der spezielle Mechanismus beider Arten der Reduktion.

Siloxen-Derivate⁴⁾ sind für unsere Untersuchung wegen ihres eigenartigen morphologischen Baues (Blättchen-Permutoid-Strukturen) und ihrer vielseitigen Reaktionsfähigkeit besonders geeignet, und zwar Siloxene, in deren Oberfläche Wasserstoff-Atome durch Aminogruppen ersetzt sind. Sie entstehen aus Brom-siloxenen und trockenem Ammoniak.

Die Untersuchungen am Siloxen haben zu dem Begriff der Permutoid-Strukturen⁵⁾ geführt. Dies sind Strukturen, die aus einzelnen, moleküldicken Fäden oder Lamellen gebildet werden, die, mehr oder minder unabhängig voneinander, Fremdmolekülen (Gasen, Flüssigkeiten, Lösungen usw.) quantitativ mit allen Gruppen zugänglich sind. Sie entstehen durch Abbau von Krystallen, in denen die Fäden oder Lamellen vorgebildet sind, wie das Siloxen aus dem Calciumdisilicid, oder durch Aufbau aus Einzelmolekülen bei der Polymerisation. Sie sind die allgemeinen oder zumindest die häufigsten Grundtypen der hochpolymeren Stoffe; das weist auch auf ihre biologische Bedeutung hin.

Eine Art „Formel“ der unsubstituierten Siloxen-Grenzfläche ist in Fig. 1 veranschaulicht: Die jeweils zu sechs miteinander verbundenen, kleinen Kreise sind die Silicium-Atome bzw. -Ionen. Jedes von ihnen trägt ein Wasserstoffatom (uneingezeichnet), insgesamt sechs, drei über und drei unter der Fläche. Die großen Kreise, die Sauerstoff-Ionen, verknüpfen in regelmäßiger

³⁾ H. Kautsky u. H. Thiele, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **144**, 197 [1925].

⁴⁾ Zusammenfassende Literatur: H. Kautsky, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 349 [1926].

⁵⁾ H. Kautsky u. G. Herzberg, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **147**, 81 [1925]; H. Kautsky u. G. Blinoff, *Ztschr. physikal. Chem., Haber-Band* [1928]; H. Kautsky u. E. Gaubatz, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **191**, 382 [1930].

Anordnung als Si—O—Si-Bindungen die Silicium-Sechsringe miteinander und bilden damit ein ausgedehntes, ebenes Netz. Substitutionen erfolgen durch Ersatz des Wasserstoffs so, daß die Substituenten gewissermaßen auf den Grenzflächen liegen. Ein Abgrenzen von einzelnen Molekülen ist nicht möglich; man kann aber aus der Gesamtgrenzfläche bestimmte molekulare Bereiche herausgreifen, z. B. Orte, die besondere Substituenten tragen, und ihr Verhalten in dem besonderen Milieu der Grenzfläche gesondert untersuchen; die Grenzflächen brauchen dazu im ganzen nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sein.

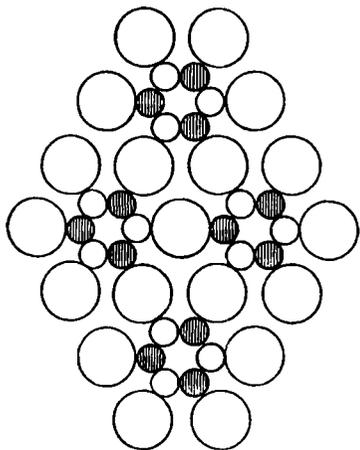


Fig. 1

Orte in der Siloxen-Grenzfläche, die Aminogruppen enthalten, bewirken eine verstärkte Absorption im langwelligen Gebiet des Spektrums, so daß die Verbindungen je nach Anzahl der eingeführten NH_2 -Gruppen gelb, orange, rot, violett und bei vollständiger Substitution schwarz gefärbt sind. Das Auftreten dieser Farben ist mit einem sehr starken Fluoreszenz-Vermögen verknüpft, ein besonders günstiger Umstand für Energie-Speicherung und -Übertragung. Geringe Sauerstoff-Mengen oxydieren die Amino-siloxene mit heller Chemilumineszenz⁶⁾.

Unsere Vermutung, daß Kohlensäure durch die an den Siloxen-Ring gebundenen Aminogruppen in Form eines Carbamidsäure-Derivates gebunden wird, bestätigte sich. Siloxen, in dem Wasserstoff durch NH_2 ersetzt ist, nimmt je nach Anzahl der vorhandenen Aminogruppen rasch größere Mengen Kohlensäure unter Farbaufhellung und Fluoreszenz-Verminderung auf. Gegenüber Sauerstoff sind diese Carbamidsäure-Derivate wesentlich beständiger als die Amino-siloxene. Säuren entwickeln aus ihnen Kohlensäure, Wasser spaltet sie unter Entstehung von Ammoniak, das weiter eine oxydative Umwandlung der Siliciumverbindung unter Wasserstoff-Entwicklung zu Kieselsäure bewirkt. Feuchtigkeit muß daher bei den Versuchen streng ausgeschlossen werden. Im Vakuum dunkel aufbewahrt, sind die Substanzen beständig. Ob der Carbamidsäure-Rest durch Stickstoff oder Sauerstoff mit dem Silicium verknüpft ist, läßt sich bislang nicht ent-

⁶⁾ P. Pringsheim läßt in seinem Buch „Fluoreszenz und Phosphoreszenz“ die Möglichkeit offen, daß das Emissionsvermögen der Siloxen-Derivate auf geringe Beimengungen, ähnlich wie bei Phosphoren, zurückzuführen ist. Dem sei entgegengestellt, daß ebenso wie bei fluoreszierenden organischen Molekülen die Intensität und der Spektralbereich der Absorption und Emission der reinen chemisch eindeutigen Siloxen-Derivate streng von dem Vorhandensein des intakten Siloxen-Sechsrings und von der Art und Anzahl der eingeführten Substituenten abhängt. Auch sind die Liganden, die fluoreszenzverstärkend oder -vermindernd wirken (OH , NH_2 , Halogene, Acyle usw.), die gleichen wie bei den Kohlenstoffverbindungen. Das Absorptions- und Emissionsvermögen der Siloxen-Derivate im sichtbaren Spektralgebiet ist demnach unbedingt eine rein konstitutive Eigenschaft. Bei Oxydation der Si—Si-Bindungen des Ringes verschwindet es vollkommen.

scheiden, doch neigt sich die Wahrscheinlichkeit zugunsten der Sauerstoffbindung: $\geq \text{Si.O.CO.NH}_2$.

Wir kommen jetzt zu unserer eingangs gestellten Aufgabe: Reduktion der gebundenen Kohlensäure durch Oxydation der leicht oxydablen Grenzfläche, die Träger der Carbamidsäure-Gruppen ist. Fügt man in tagelangen Versuchen bei Zimmer-Temperatur dem System dauernd ganz geringe Sauerstoff-Mengen zu, so wird die Kohlensäure tatsächlich reduziert: es bildet sich die stark endotherme Blausäure, die Oxydationsstufe der Ameisensäure⁷⁾. Der Kohlensäure-Sauerstoff wird durch die Si-Si-Bindungen aufgenommen. Wasser, welches bei der Blausäure-Bildung abgespalten wird, führt Hydrolyse der an das Silicium gebundenen, noch nicht verwandelten SiO.CO.NH_2 - und der neugebildeten Si—CN-Gruppen herbei, so daß immer gleichzeitig der Geruch von Blausäure und Ammoniak bemerkbar wird. Ganz ausgesprochen wirkt in diesem Sinne eigens zugeführter Wasserdampf durch Behauchen der Substanz.

Ohne Sauerstoff-Zugabe ist keine Reduktion der Carbamidsäure zu beobachten. Sie erfolgt aber nicht ausschließlich nur bei Oxydation der Grenzfläche, sondern auch unter Sauerstoff-Ausschluß photochemisch bei wochenlanger Bestrahlung derselben mit sichtbarem Lichte. Die Blausäure-Bildung ist eindeutig durch Geruch, Pikrat-Soda-Papier und Rhodanprobe nachweisbar.

Es läßt sich vorläufig nicht ermitteln, ob die zugeführte Aktivierungs-Energie primär eine Unlagerung in der Carbamidsäure-Gruppe selbst bewirkt, ähnlich wie es R. Willstätter für die an das Chlorophyll gebundene Kohlensäure in Form eines Peroxyds annimmt⁸⁾. Darüber ist auch bei der chemosynthetischen, biologischen Kohlensäure-Reduktion nichts bekannt.

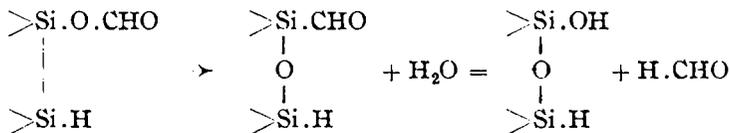
Man gewinnt ein allgemeines Verständnis für diese Reduktionsvorgänge an der Siloxen-Grenzfläche, wenn andere einfache Carbonsäuren in gleicher Weise wie beim Carbamidsäure-Siloxen dem Einfluß von Sauerstoff oder Licht unterworfen werden.

Carbonsäuren sind bei wasser-freier Behandlung der Amino-siloxene mit Säuren an das Siloxen zu binden. Später, bei den experimentellen Angaben, werden verschiedene Methoden zur Bindung von Acylen an Siloxen besprochen werden. Als einfachste Säure wurde die Ameisensäure gewählt. Formiato-siloxen gibt unter gleichen Bedingungen wie beim Carbamidsäure-Siloxen, also bei langdauernder Behandlung mit Sauerstoff unter niederem Druck, Formaldehyd. Im Gegensatz zum Carbamidsäure-Siloxen, das nur sehr langsam entfärbt wird, verliert das schwach gelblichgrün gefärbte Monoformiato-siloxen nach wenigen Tagen der Sauerstoff-Einwirkung seine Farbe vollständig. Sowohl der Geruch, als auch fuchsin-schweflige Säure und Dimedon dienten als eindeutiger Nachweis für den Formaldehyd. Übrigens ist zu betonen, daß erst dann eine Abspaltung des Formaldehyds erfolgt und ein Nachweis möglich ist, wenn die Formaldehyd-Verbindung des Siloxens hydrolysiert wird. Der gesamte Verlauf

⁷⁾ H. Kautsky, *Naturwiss.* **16**, 204 [1928].

⁸⁾ R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure [1918].

der Reaktion gestaltet sich, den Versuchs-Ergebnissen nach, folgendermaßen⁹⁾:



Es handelt sich um eine intramolekulare Umlagerung: Reduktion der Säure zum Aldehyd unter Knüpfung einer Si—C-Bindung, und gleichzeitig Oxydation von Si—Si zu Si—O—Si durch den Formiat-Sauerstoff. Sie wird ausgelöst durch eine Oxydation der Grenzfläche, d. h. benachbarter Si—Si-Bindungen mit elementarem Sauerstoff unter Gewinn von Energie, die auf die umzulagernde Gruppe übertragen wird. Dieser Vorgang ist typisch für den Verlauf der Carbonsäure-Reduktionen. Es entstehen in gleicher Weise auch aus anderen Säuren Aldehyde: Aus Essigsäure Acetaldehyd, aus Benzoesäure Benzaldehyd. Diese experimentell festgestellten Beispiele ließen sich leicht vermehren.

Große Unterschiede zeigen sich in der Leichtigkeit, mit der diese Umlagerung ausgelöst wird. Bei der Reduktion der Kohlensäure ist die zugeführte Energie unbedingt nötig, bei anderen Säuren genügt ein viel geringerer Anstoß. Diese Unterschiede werden aber von einer ganz anderen Größenordnung, wenn man das Verhalten von Siloxen-Verbindungen anorganischer Sauerstoffsäuren oder von Oxy-siloxenen betrachtet. Hier sehen wir die Umlagerungen bei geringen Anlässen, auch oft von selbst, mit einer Heftigkeit auftreten, die zu ganz unerwarteten Explosionen geführt haben¹⁰⁾.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Siloxen entstehen bei geeigneten Bedingungen, die später im experimentellen Teil erörtert werden, hexasubstituierte Sulfito- und Hydrosulfito-siloxene; keine sonderlich definierten Verbindungen, die aber qualitativ ihre Richtigkeit haben. Der in der Säure gebundene Sauerstoff oxydiert so leicht und unter so großem Energie-Gewinn die Si—Si-Bindungen des Ringes zu Si—O—Si, daß eine dieser Verbindungen im Vakuum ohne besondern Anlaß das Kölbchen, in dem sie enthalten war, unter starker Explosion völlig zertrümmerte. Sulfate des Siloxens detonieren beim Schlagen mit dem Hammer unter Funkensprühen. Es genügt schon, Siloxen mit konz. Schwefelsäure zu befeuchten, und die Masse mit einem Glasstab zu rühren, um heftige Detonationen zu erzielen. Besonders leicht wird die explosive Umlagerung, die allerdings immer mit einer völligen Zerstörung der Verbindungen einhergeht, durch geringe Mengen Sauerstoff ausgelöst. Sehr schön ist dies bei den intensiv gefärbten, stark fluoreszierenden Oxyverbindungen zu beobachten, die mit zunehmender Anzahl von OH-Gruppen ihre Empfindlichkeit in dieser Hinsicht außerordentlich steigern.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Gruppierung Si.Si.O.Ac zu einer intramolekularen Umlagerung neigt, bei der vorwiegend der an das Silicium gebundene Sauerstoff der Säure zwischen die Siliciumatome des Siloxen-Ringes eingelagert wird. Die Leichtigkeit, mit der diese Umlagerung eintritt,

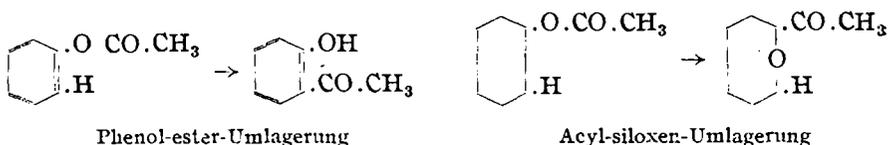
⁹⁾ Wir verwenden in dieser Arbeit nicht die ausgedehnte Siloxen-Formel, sondern nur die Teile derselben, die zur Darlegung der Vorgänge nötig sind.

¹⁰⁾ H. Kautsky u. H. Thiele, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 115 [1928].

ist je nach Art der Säure sehr verschieden. Sie kann explosionsartig ohne besonderen Anlaß erfolgen, sie bedarf aber im anderen extremen Fall einer Zufuhr von Energie, die bei den Carbonsäuren, besonders bei der Carbamidsäure, durch teilweise Oxydation der Grenzfläche mit Sauerstoff oder durch Belichten verfügbar ist und auf den Ort der Umlagerung übertragen wird. Das Treibende an diesen innermolekularen Vorgängen ist der mit großem Energie-Gewinn verbundene Eintritt des Sauerstoffs zwischen die labilen Si—Si-Bindungen des Siloxen-Ringes.

Wenn wir nach Analogien beim Kohlenstoff suchen, finden wir die Wirkung der an den Siloxen-Ring gebundenen anorganischen Sauerstoffsäuren vergleichbar derjenigen der Salpetersäure, unterchlorigen Säure usw. in organischen Verbindungen; durch geringe Anlässe erfolgt bei diesen Stoffen auch oft eine explosive innermolekulare Umwandlung, bei der unter Zerstörung des Baues auch das Kohlenstoff-Gerüst auf Kosten des Sauerstoffs der Sauerstoffsäuren oxidiert wird. Weiter sind intramolekulare Umlagerungen in der Kohlenstoff-Chemie zu finden, die in gewissem Sinne einen Vergleich mit den vorher besprochenen Umlagerungen der Carbonsäuren an Siloxen erlauben. So bedarf die Umlagerung des Nitro-benzaldehyds zu Nitroso-benzoesäure der Energie absorbierter Strahlung. F. Weigert¹¹⁾ hat diese photochemische Reaktion, die Oxydation der Aldehydgruppe auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe, eingehend quantitativ erforscht.

Interessant ist ein Vergleich mit den Phenol-ester-Umlagerungen, die, obwohl äußerlich ähnlich, die typischen Unterschiede zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen erkennen lassen.



Bei beiden Umlagerungen wird die Säuregruppe, die in einem Falle an Kohlenstoff, im anderen an Silicium gebunden ist, im Molekül selbst zur Aldehydgruppe reduziert. Beim Kohlenstoff tritt eine Wanderung ein und Wasserstoff wird oxydiert. Niemals entsteht dabei die Äther-Sauerstoff-Bindung. Beim Siloxen ist man vorläufig nicht in der Lage, festzustellen, ob eine Wanderung stattfindet, aber die Oxydation erfolgt bei den Siliciumverbindungen immer so, daß das Silicium möglichst weitgehend oxydiert wird. Die Bildung der Si—O—Si-Bindung erfolgt unter großem Energie-Gewinn.

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht hervor, daß die Siloxen-Grenzfläche gleichzeitig dreierlei Wirkung ausüben kann: Sie bindet chemisch die Gruppen, die eine reduktive Umwandlung erfahren, sie liefert bei der Autoxydation mit freiem Sauerstoff Energie, die, übertragen, den Reduktionsvorgang auslöst, und weiter wirkt sie selbst als Reduktionsmittel, um den Sauerstoff der Säuregruppen zu binden. Die Grenzfläche verliert bei diesen Vorgängen ihre chemische Wirksamkeit, sie bleibt aber als Grenzfläche erhalten (Reaktionen in Permutoid-Strukturen).

¹¹⁾ F. Weigert, B. 46, 1207 [1913].

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der eingangs erwähnten Chemiluminescenz. Auch hier ist es dieselbe Grenzfläche, die den luminescenzfähigen Farbstoff bindet und durch Oxydation in ihrer chemischen Wirksamkeit zugrunde geht, wobei die freiwerdende Energie, auf die adsorbierten Farbstoff-Moleküle übertragen, diese zum Leuchten bringt.

Die Natur arbeitet anders. Wir vergleichen die Bio-luminescenz, soweit dies in Betracht kommt, mit den Vorgängen am Siloxen. Bei der Bio-luminescenz bindet, nach Harvey²⁾, die Grenzfläche des Fermentes Luciferase, das oxydierbare Eiweiß-Molekül Luciferin. Die Luciferase dehydriert in Gegenwart von Sauerstoff katalytisch das Luciferin zu Oxy-luciferin und Wasser. Die Oxydations-Energie, die hierbei frei wird, wird auf emissionsfähige Grenzflächen-Bausteine übertragen und erregt diese zum Leuchten. Dies ist im Wesen gleichsinnig der Farbstoff-Chemiluminescenz, in der Anordnung des Vorganges aber sehr verschieden.

Wir ziehen noch die Reduktion der Kohlensäure durch Bakterien zum Vergleich heran. Wenn auch der Mechanismus dieser Reduktionen noch nicht sehr geklärt ist, so handelt es sich auch hier fast sicher um katalytische Grenzflächen-Vorgänge. Die in Frage kommenden Grenzflächen sind nicht autoxydabel. Die Energie liefernde Oxydation des H_2 , H_2S , NH_3 usw. wird an isolierten Orten, die in der Grenzfläche befindlich sind, katalytisch beschleunigt, und die freiwerdende Energie löst die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht freiwillig verlaufende Reduktion der gebundenen Kohlensäure durch den Wasserstoff, Schwefelwasserstoff usw. aus. Hier sind es die von außen herankommenden Gase, die, wie das Siloxen, gleichzeitig Oxydations-Energie liefern und als Reduktionsmittel wirksam sind.

Die Natur benützt demnach Grenzflächen, die zwar in kolloidchemischer Hinsicht äußerst wandelbar sein dürften, Sauerstoff und sichtbarem Licht gegenüber aber indifferent sind. Sie sollen selbst nicht verbraucht werden, da sie die organisierten Träger gewisser Gruppen oder Moleküle sind, an denen sich in einem engeren Molekül-Bereich die energetischen Übertragungsvorgänge von chemischer oder Licht-Energie abspielen. Diese wirksamen Orte der Grenzfläche sind befähigt, wie es die Chlorophyll-Kohlensäure-Verbindung nach Willstätter⁸⁾ wahrscheinlich macht, Moleküle wie Kohlensäure spezifisch zu binden, die der zugeführten Energie zur Umwandlung bedürfen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, befassen sich die nächsten, seit längerer Zeit im Gange befindlichen Untersuchungen mit der Frage der Bindung und der Eigenschaften Licht absorbierender und katalytisch wirkender Stoffe, wie bestimmter Farbstoffe, an chemisch mehr oder weniger indifferenten Grenzflächen.

Beschreibung der Versuche.

I. Einführung von Säuregruppen in die Siloxen-Grenzfläche.

Hierzu ist zu bemerken, daß es sich nicht um die Darstellung wohl definierter, stöchiometrisch zusammengesetzter Säure-Derivate des Siloxens handelt; wesentlich ist, nach den Ausführungen im allgemeinen Teil, nur die Möglichkeit, eine mehr oder minder große Anzahl von Carbonsäure-Resten in der Grenzfläche festzulegen, an denen sich die Umwandlungen bei Oxydation der Grenzfläche oder beim Belichten vollziehen.

a) Die direkte Einwirkung von Säuren auf Siloxen: Vielfach wird bei direkter Einwirkung von Säuren auf Siloxen Wasserstoff durch Säuregruppen substituiert. Bekannt ist die rasche, glatte Bildung von Monobrom-siloxen aus Siloxen und gasförmigem Bromwasserstoff³⁾. Für unsere Arbeit war es wichtig, das Verhalten des Siloxens gegenüber einfachen Carbonsäuren, besonders der Ameisensäure, kennen zu lernen. Läßt man zu evakuiertem Siloxen Ameisensäure-Dampf hinzutreten, so wird dieser unter starker Wärme-Entwicklung adsorbiert, und es setzt eine langsam fortlaufende Reaktion ein, bei der Ameisensäure gebunden und Wasserstoff frei wird: $\text{>SiH} + \text{H.COOH} = \text{>Si.O.CHO} + \text{H}_2$. Bei einem Gleichgewichtsdruck von 30 mm im Gasraum, der natürlich einer sehr großen, an der Siloxen-Oberfläche verdichteten Menge Ameisensäure entspricht, findet im Anfang der Reaktion, d. h. bei einem außerordentlichen Überschuß nicht-substituierter Grenzfläche (angewandt 1 g Siloxen) und adsorbierter Ameisensäure, bei gewöhnlicher Temperatur, ein Umsatz statt, der pro Stunde 0.07 ccm frei gewordenem Wasserstoff entspricht.

Da die Einführung von Carbonsäure-Gruppen in das Siloxen eine geringe Färbung (schwach gelblichgrün) hervorruft, war es nicht verwunderlich, bei starker Belichtung (Bogenlampe mit vorgeschaltetem Wärme-Filter) ein Ansteigen der Reaktions-Geschwindigkeit wahrzunehmen. Bei sonst gleichen Bedingungen wie früher erhöhte sich der Umsatz im Anfang beiläufig um das Doppelte: 0.14—0.15 ccm pro Stunde. Sehr schön ist dieser Licht-Einfluß bei wechselnden Hell- und Dunkelperioden zu sehen.

Bedeutend gesteigert wird die Geschwindigkeit der Reaktion durch Erwärmen — bei einer Erhöhung um 10^0 auf ungefähr das Doppelte —, so daß bei einer Reaktions-Temperatur von 70—80⁰ anfänglich pro Stde. ca. 4 ccm Wasserstoff entstehen. Mit zunehmender Substitution fällt dann begrifflicherweise die Umsetzungs-Geschwindigkeit allmählich ab.

Durch Hydrolyse der bei diesen Reaktionen entstandenen, teilweise formyl-substituierten Siloxenen, bilden sich: intensiver gelb gefärbte Oxy-siloxene, Ameisensäure, und neben dieser, auch wenn vorher gar nicht belichtet wurde, in ganz geringen Spuren Formaldehyd (Nachweis mit Dimedon). Man darf annehmen, daß diese außerordentlich geringfügige Ameisensäure-Reduktion schon durch die bei der Umsetzung zwischen Siloxen und Ameisensäure freiwerdende Energie ausgelöst wird.

Wir suchten nach einem Acceptor für den Wasserstoff, der bei dieser Reaktion entsteht, um die Umsetzungs-Geschwindigkeit und den Substitutionsgrad zu erhöhen. Siloxen wurde zu diesem Zwecke in den flüssigen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure usw., verteilt und der Acceptor hinzugefügt. Chinon wirkte nicht, aber Einleiten von Schwefeldioxyd führt bald eine weitgehende Umsetzung herbei, am besten daran kenntlich, daß bei der Hydrolyse der so erhaltenen Säure-Verbindung dunkelbraune, also hochsubstituierte Oxyverbindungen entstehen. Unter den bei der Hydrolyse abgespaltenen Substituenten, finden sich nicht nur die organischen Säuren, sondern auch, nur in viel geringeren Mengen, hydro-schweflige Säure.

Da Schwefeldioxyd in indifferenten Flüssigkeiten, wie Alkoholen, Aceton usw., die keine Säuren enthalten, auf Siloxen nicht einwirkt, wird der Reaktions-Verlauf zwischen Siloxen und Säuren in Gegenwart von SO_2 durch folgende Formeln veranschaulicht: $\text{>SiH} + \text{R.COOH} = \text{>Si.O.O.C.R} + \text{H}_2$,

$H_2 + 2SO_2 = H_2S_2O_4$. Hierdurch wird die gleiche Erklärung für die schon früher beschriebene Reaktion zwischen Siloxen und SO_2 in organischen indifferenten Verteilungsmitteln und wenig Wasser nahegelegt: $\text{>SiH} + H_2SO_3 = \text{>Si} \cdot SO_3H + H_2$, $H_2 + 2SO_2 = H_2S_2O_4$. Man beobachtet allerdings unter diesen Umständen nur das Entstehen des schwarzen Hexaoxy-siloxens, welches demnach durch Hydrolyse aus dem primär entstandenen hexasubstituierten Sulfito-siloxen hervorgegangen sein muß. Bei geeigneten Versuchs-Bedingungen entstehen aber direkt die Sulfito-siloxene. Es ist nur nötig, das Wasser nicht frei, sondern in locker gebundener Form zuzusetzen. Durch Zugabe experimentell festgelegter Mengen $CaCl_2$ wird die Hydrolyse weitgehend zurückgedrängt. Siloxen, das mehrmals mit einem Gemisch von 100 ccm mit SO_2 gesättigtem Propylalkohol, 10 g $CaCl_2$ und 20 ccm Wasser bei 0° behandelt wird, gibt eine rote Substanz, die mit Wasser rein schwarz wird. Bei dieser Hydrolyse ist neben Hexaoxy-siloxen und schwefliger Säure auch hydro-schweflige Säure nachzuweisen. Wir haben die Abspaltung von hydro-schwefliger Säure schon früher bei der Einwirkung von Ameisensäure und Schwefeldioxyd auf Siloxen und nachfolgender Hydrolyse der Verbindung beobachtet. Neben der Säure-Einwirkung geht immer noch folgende Umsetzung mit der bei der Reaktion freiwerdenden hydro-schwefligen Säure vor sich: $\text{>SiH} + H_2S_2O_4 = \text{>Si} \cdot S_2O_4H + H_2$. Ist bei der Umsetzung von Siloxen mit schwefliger Säure diese im starken Überschuß vorhanden, so wird sie vorzugsweise an das Siloxen gebunden. Die überstehende Lösung ist dann durch die freie hydro-schweflige Säure tiefgelb gefärbt. Bei geringen Mengen SO_2 wird aber unter Umständen fast die gesamte hydro-schweflige Säure an das Siloxen gebunden.

Gut ausgewaschen (Propylalkohol + $CaCl_2$, Propylalkohol und Äther) und getrocknet, sind die roten, hexasubstituierten Siloxene, die Sulfit-, Hydro-sulfit-Reste und höchstwahrscheinlich auch OH-Gruppen enthalten, sehr explosiv.

Verbindungen des Siloxens mit gemischten Liganden, die unter besonderen Umständen auch quantitativ stöchiometrisch zusammengesetzt erhalten werden, entstehen bei den verschiedensten Umsetzungen sehr häufig¹²⁾. Läßt man z. B. auf ein im wesentlichen Sulfit-Reste und OH-Gruppen enthaltendes Siloxen Acetylchlorid einwirken und hydrolysiert nach gründlichem Auswaschen die gelbe Substanz, so läßt sich nachweisen, daß an dem hexasubstituierten Siloxen gleichzeitig Chlor, Sulfit- und Acetat-Reste gebunden waren¹³⁾.

Eine Eigentümlichkeit der permutoiden Strukturen, überhaupt vieler Grenzflächen ist es, daß die ganze Mannigfaltigkeit der Umsetzungsprodukte in ihnen nebeneinander erhalten bleibt¹⁴⁾. Diese Vielseitigkeit, die vom rein chemisch präparativen Standpunkt aus oft recht unangenehm ist, dürfte in ihrer Auswirkung für das Verhalten biologischer Grenzflächen vielfach recht wertvoll sein.

¹²⁾ H. Kautsky u. A. Hirsch, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **170**, 1 [1928].

¹³⁾ Es ist ein Übelstand, daß alle Säureverbindungen des Siloxens, die in Gegenwart von Schwefeldioxyd entstehen, immer Schwefelverbindungen enthalten, welche durch ihren Geruch und ihre Eigenschaften meist sehr störend wirken.

¹⁴⁾ K. Freudenberg beschreibt dieses Verhalten am permutoiden Lignin: K. Freudenberg u. Walter Dürr, B. **63**, 2713 [1930].

b) Bildung der Säureverbindungen des Siloxens aus den Oxyverbindungen: Die intensiv gefärbten, stark fluoreszierenden Oxy-siloxene werden durch Hydrolyse der leicht zugänglichen, definierten, verschieden substituierten Brom-siloxene und Brom-aceto-siloxene¹²⁾ erhalten. Sie verhalten sich wie schwache Basen. Die OH-Gruppen sind bei Bindung des freiwerdenden Wassers durch Säuregruppen ersetzbar: $\text{>Si.OH} + \text{H.Ac} \rightleftharpoons \text{>Si.Ac} + \text{H}_2\text{O}$. In den Oxy- und Säure-Siloxenen trägt das Silicium, an welches die Gruppen gebunden sind, nur eine zweifach positive Ionenladung im Gegensatz zum vierfach positiv ionisierten Silicium der Kieselsäuren. Der Sauerstoff der OH-Gruppen der Oxy-siloxene wird viel geringer polarisiert als der der Kieselsäuren. Daher der basische Charakter der Oxy-siloxene ($\text{Si}^+ \text{OH}^-$) gegenüber dem sauren der Kieselsäuren ($\text{SiO}^- \text{H}^+$).

Läßt man also Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure u. dgl., auf Oxy-siloxene einwirken, so kann man entsprechend dem Hydrolysen-Gleichgewicht Säuregruppen neben noch vorhandenem OH einführen. Mit zunehmender Acylierung werden Absorption und Fluorescenz nach dem kurzwelligen Spektralgebiet verschoben und geschwächt. Säurechloride substituieren praktisch vollkommen sämtliche OH-Gruppen; mit Acetylchlorid entstehen z. B. gleichzeitig durch Chlor und Acetyl substituierte Siloxene.

c) Bildung der Acyl-siloxene aus Amino-siloxenen: Die wichtigste allgemeine Methode, Acyl-siloxene herzustellen, geht von den Amino-siloxenen aus. Diese entstehen aus den bekannten Brom- und Brom-acetato-siloxenen durch Aminolyse: $\text{>Si.Br} + \text{NH}_3 = \text{>Si.NH}_3 \cdot \text{Br}$, $\text{>Si.NH}_3 \cdot \text{Br} + \text{NH}_3 = \text{>Si.NH}_2 + \text{NH}_4\text{Br}$. Die Reaktion verläuft, wie experimentell nachgewiesen wurde, in zwei Teilen. Einwirkung von gasförmigem Ammoniak, immer in sehr kleinen Portionen zu einer gewogenen Probe evakuierten Monobrom-siloxen zugegeben, läßt das kaum gefärbte Aminsalz, $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Br}$, entstehen. Es wird nur ein Molekül Ammoniak auf ein Bromatom aufgenommen; überschüssiges Ammoniak wird nur adsorbiert und kann durch einfaches Abpumpen wieder abgegeben werden. In flüssigem Ammoniak wird aber unter Bildung des gelben Monoamino-siloxens, $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, Ammoniumbromid abgespalten, welches durch mehrmaliges Auswaschen leicht zu entfernen ist.

Flüssiges Ammoniak ist kein indifferentes Verteilungsmittel für Amino-siloxene. Besonders höher substituierte, wie z. B. das leuchtend rote Triamino-siloxen, bleichen im flüssigen Ammoniak unter Wasserstoff-Entwicklung aus. Dieses Ausbleichen wird außerordentlich durch Licht begünstigt. Flüssiges Ammoniak verhält sich gegenüber den Amino-siloxenen ganz analog wie Wasser gegenüber den Oxy-siloxenen. Auch diese bleichen, besonders rasch im Lichte, bei gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff aus. Bei den Oxyverbindungen werden Si—Si-Bindungen zu Si—O—Si oxydiert. Dem Einfluß des Wassers und der OH-Gruppen bei den Oxyverbindungen ist der des Ammoniaks oder der NH_2 -Gruppen bei den Aminoverbindungen gleichzusetzen, so daß in diesen eine Oxydation der Si—Si-Bindungen zu Si—NH—Si erfolgen wird.

Leider ist die Untersuchung der Aminoverbindungen noch nicht weit genug fortgeschritten. Weitaus die interessantesten und reaktionsfähigsten Verbindungen unter den Siloxen-Derivaten, sind sie der Schlüssel zur weiteren Ausgestaltung der Chemie des Siloxens. Einige ihrer Eigenschaften (Farbe,

Fluorescenz und Chemiluminescenz) sind im allgemeinen Teil kurz hervorgehoben worden. Die großen Schwierigkeiten, die sich der quantitativen Bearbeitung der einfachen Amino-siloxene und damit auch der sich von ihnen ableitenden Derivate entgegenstellen, werden voraussichtlich zu beheben sein, wenn statt des Ammoniaks organische Amine mit Brom-siloxenen zur Reaktion gebracht werden. Aliphatische und aromatische Amine reagieren ebenso leicht wie Ammoniak mit Brom-siloxenen unter Eintritt der substituierten Aminogruppen an Stelle des Halogens.

Alle Aminoverbindungen setzen sich leicht mit Säuren um, unter Abspaltung des Ammoniumsalzes der Säure und Eintreten des Säure-Restes an Stelle der Aminogruppen: $\text{>Si.NH}_2 + 2\text{H.Ac} \rightleftharpoons \text{>Si.Ac} + \text{NH}_4\text{.Ac}$. So kann man beinahe jeden beliebigen Säure-Rest an die Siloxen-Grenzfläche binden.

Amino-siloxene neigen auch zu Additionsreaktionen, von denen bisher nur die Aufnahme von Kohlendioxyd näher untersucht wurde: $\text{>Si.NH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{>Si.O.CO.NH}_2$. Die Carbamidsäure-Verbindungen sind schwächer gefärbt als die entsprechenden Amino-siloxene. Eingehend analysiert wurden sie aus den früher angeführten Gründen noch nicht, doch sprechen die Eigenschaften, wie im allgemeinen Teil auseinandergesetzt wurde, zugunsten der obigen Formulierung.

II. Ausführung der Versuche zur Reduktion der Carbonsäuren.

Zur Auslösung der Reduktion der an Siloxen gebundenen Carbonsäuren ist die Oxydation der Grenzfläche mit Sauerstoff nötig. Die bei dieser Oxydation für ein Mol. Sauerstoff (Siloxen in großem Überschuß) freiwerdende Energie beträgt calorimetrisch gemessen 200 kcal.¹⁵⁾ Die Geschwindigkeit der Oxydation hängt stark von der Temperatur ab und ist bei -80° sehr gering. Die Säure-Derivate setzen sich mit Sauerstoff wesentlich langsamer um als unsubstituiertes Siloxen.

Der Gang der Versuche zur Reduktion der Carbonsäuren ist im Nachfolgenden an einigen herausgegriffenen Beispielen dargelegt.

Die Reduktion der Carbamidsäure: Zu ca. 2 g in Äther verteiltem Tribrom-siloxen wird unter peinlichstem Luft- und Wasser-Ausschluß reinstes Ammoniak eingeleitet (synthetisches Ammoniak aus Leuna, frei von organischen Verbindungen, verflüssigt, Natrium darin gelöst und destilliert). Das gelbe Tribrom-siloxen verwandelt sich in das leuchtend rote Triamino-siloxen und vermehrt dabei, durch das zwischen den Lamellen ausgeschiedene Ammoniumbromid, sein Volumen außerordentlich. Auswaschen mit flüssigem Ammoniak entfernt das Ammoniumsalz. Trotzdem nur bei rotem Licht gearbeitet wird, bleicht das Triamino-siloxen nach Orange aus. Aus dem Filtrierapparat, in dem die Reaktion vorgenommen wurde¹²⁾, füllt man die Verbindung im Stickstoff-Strom in ein Kölbchen, das mit einem Quecksilber-Manometer versehen ist, evakuiert und läßt dann Kohlensäure einströmen. Die ersten Portionen werden rasch und restlos aufgenommen. Die Verbindung verfärbt sich dabei von orange nach grüngelb. Dann verlangsamt sich die Kohlensäure-Bindung allmählich und klingt erst

¹⁵⁾ Nach einer noch unveröffentlichten Arbeit von H. Kautsky u. E. Gaubatz.

im Laufe von 1–2 Tagen völlig ab. In diesem Zustand dunkel aufbewahrt, erleidet die Verbindung keine weitere Veränderung. Nun kann man mit der Oxydation beginnen. Sauerstoff fügt man kubikzentimeterweise allmählich zu, so daß im Laufe eines Tages ca. 10 ccm in das vor Licht geschützte Kölbchen gelangen. Die Aufnahme durch die Substanz erfolgt sehr langsam, im Laufe von 3 Tagen waren 27 ccm Sauerstoff gebunden. Die Sauerstoff-Empfindlichkeit der Substanz ist so gering, daß man sie direkt mit trockner Luft oder mit Sauerstoff behandeln kann; die Bindung des Gases geht trotzdem nur ganz allmählich vor sich. In Parallelversuchen wurde nachgewiesen, daß Belichten die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme unter Ausbleichen stark erhöht. Nach tagelangem Stehen in einer Sauerstoff-Atmosphäre ist beim Öffnen des Kölbchens ein sehr starker Blausäure- und auch deutlicher Ammoniak-Geruch wahrzunehmen (objektiver Nachweis: Rhodanprobe und Pikrat-Soda-Papier). Erhitzt man eine Probe dieser umgewandelten, immer noch schwach grünlich gefärbten Substanz im Reagensglas auf freier Flamme, so beobachtet man, wohl infolge der Reduktion der Blausäure durch Wasserstoff der aufgespalteten SiH-Bindungen, das Auftreten von Amin-Geruch. Ohne Sauerstoff-Zugabe bildet sich durch wochenlanges, starkes Belichten (Ausfiltrieren der Wärme-Strahlen) aus dem Carbamid-siloxen Blausäure, die durch Pikrat-Soda-Papier nachweisbar ist.

Die Reduktion der Ameisensäure: Tribrom-siloxen wird zur Darstellung des Triamino-siloxens wie oben mit Ammoniak in Äther behandelt. Nach völligem Wegwaschen des überschüssigen Ammoniaks entsteht durch Zugeben von Ameisensäure unter Warmwerden grünlich-gelbes Formiato-siloxen. Auch dieses ist wegen des teilweisen Ausbleichens der Aminoverbindung nicht analysenreines Triformiato-siloxen. Nach Auswaschen mit Ameisensäure und Äther wird es in derselben Weise wie das Carbamid-siloxen in das Kölbchen gebracht und vorsichtig kubikzentimeterweise Sauerstoff zugefügt. Das ist hier nötig, weil das Formiato-siloxen den Sauerstoff bei etwas größeren Konzentrationen zu rasch unter Erwärmung aufnimmt. Nach längerer Sauerstoff-Behandlung wird das Formiato-siloxen völlig weiß und ist sehr weitgehend oxydiert. An feuchter Luft riecht die so umgewandelte Substanz stark nach Formaldehyd.

Ein mehr quantitativer Versuch wurde mit Monoformiato-siloxen durchgeführt. Trocknes evakuiertes Monobrom-siloxen (1.45 g) nimmt auf ein gebundenes Bromatom ein Mol. Ammoniak auf. Ein Mol. Ameisensäure-Dampf bildet aus der Verbindung $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Br}$ Monoformiato-siloxen und Ammoniumbromid. Letzteres wurde nicht entfernt. Nach gründlichem Evakuieren der Substanz begann die Oxydation durch Zugabe geringer Sauerstoff-Mengen. Insgesamt wurden 98 ccm Sauerstoff aufgenommen. (Auch in diesem Falle wird die Oxydations-Geschwindigkeit durch Belichten stark erhöht.) Hydrolyse mit Wasser machte 0.0067 g Formaldehyd frei (als Dimedon-Verbindung quantitativ gefällt). Es sind also unter diesen Bedingungen nur 5% derjenigen Formaldehyd-Menge gebildet worden, die bei völliger Reduktion der gebundenen 0.199 g Ameisensäure hätten entstehen können.

Orientierende Versuche zur Reduktion anderer Säuren, z. B. Essigsäure und Benzoesäure, ergaben ebenfalls die Bildung der betreffenden Aldehyde bei der Oxydation der Acyl-siloxene mit Sauerstoff. Besonders bei Verwendung eines hochsubstituierten Benzoesäure-siloxens war nach

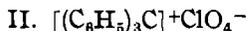
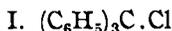
Hydrolyse der oxydierten Verbindung der Geruch nach Benzaldehyd außerordentlich stark.

Die vorliegende Arbeit ist zur Hauptsache mit den Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt worden. Wir möchten ihr, sowie der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen und Oppau, für die weitherzige Unterstützung unseren ganz besonderen Dank aussprechen.

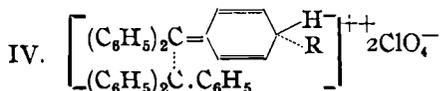
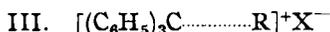
250. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die Konstitution der farblosen und farbigen Triaryl-methan-Derivate.

(Eingegangen am 22. April 1931.)

Nach A. Hantzsch¹⁾ sind alle farblosen Triphenyl-methan-Derivate vom Typus des Triphenyl-chlor-methans (I) Pseudosalze, d. h. homöopolare (ester-artige) Verbindungen, dagegen alle farbigen, den elektrischen Strom leitenden Verbindungen vom Typus des Triphenyl-methyl-Perchlorats (II) echte Salze, d. h. heteropolare Verbindungen:



Demgegenüber sollen nach I. Lifschitz und G. Girbes²⁾ neben den farblosen Verbindungen vom Typus I auch farblose echte Salze vom Typus III existieren, die aus den ersteren durch Einlagerung von Lösungsmittel-Molekülen entstanden seien, und ferner auch farbige echte Salze (IV), welche durch Assoziation der farblosen Salze gebildet seien.



Die Existenz dieser farblosen Salze und die Assoziation der farbigen Salze glauben Lifschitz und Girbes durch Molekulargewichts-Bestimmungen und Leitfähigkeits-Messungen nachgewiesen zu haben. Wir haben aber kürzlich³⁾ gezeigt, daß weder farblose Salze existieren, noch Polymerisation für das Auftreten der Farbe wesentlich ist.

In seiner neuesten Mitteilung⁴⁾ wendet sich I. Lifschitz jedoch nicht nur gegen diese Folgerungen, sondern erhebt auch neue Einwände gegen die oben erwähnte Theorie der Triphenyl-methan-Derivate. Wie wir zeigen werden, sind diese Ausführungen unberechtigt. Sie enthalten in mehreren Punkten irreführende unrichtige Darstellungen des Sachverhalts. Denn gegenüber dieser Kritik wird erneut nachgewiesen werden: Farblose Triaryl-methyl-Salze existieren nicht. Polymerisation ist für das Auftreten von Farbe nicht erforderlich. Auch die neuen Einwände von I. Lifschitz sind unhaltbar.

¹⁾ B. 54, 2573 [1921].

²⁾ B. 61, 1463 [1928].

³⁾ B. 63, 1181 [1930].

⁴⁾ B. 64, 161—182 [1931].