

3) Pentathionat und Schwefelnatrium.

Pentathionat verhält sich gegen Schwefelnatrium bei gewöhnl. Temperatur etwas träger als Tetrathionat, kann aber ebenso wie dieses kalt bestimmt werden. Auf die Wiedergabe der Ergebnisse kann daher verzichtet werden.

Essen-Stadtwald, 2. Mai 1933.

171. W. Dilthey:
Konstitution und Farbe (Heteropolare, XXII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 25. April 1933.)

Vor kurzem hat A. Burawoy unsere Einwände gegen seine Behauptung, daß *p*-Dimethylamino-triphenyl-carbeniumperchlorat weniger tief farbig sei als *p*-Methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat, daß also die CH₃O-Gruppe stärker bathochrom wirke als die (CH₃)₂N-Gruppe, als angeblich unberechtigt nachgewiesen¹⁾. Auf die weitschweifigen Ausführungen dieses Forschers braucht nicht mehr näher eingegangen zu werden, da sie sachlich ohne Bedeutung sind und nur Wiederholungen darstellen.

Nur ein Satz, der in der 6 Seiten langen Abhandlung fast verschwindet, sei hervorgehoben, weil er unsere Angaben voll bestätigt. Er lautet: Eine Diskrepanz zwischen der von W. Dilthey und R. Wizinger²⁾ hervorgehobenen, mir keineswegs neuen Tatsache, daß Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carboniumperchlorat dem Auge tiefer farbig erscheint als Mono-*p*-methoxy-triphenyl-carboniumperchlorat und dem Verhalten der Spektren besteht im übrigen keineswegs; denn die Bande des ersten Ions ist wesentlich breiter als die des letzteren Ions. Zwar liegt der Schwerpunkt der Absorption, das Maximum der Bande bei kürzeren Wellen; doch absorbiert es sowohl im Rot, aber auch im Ultraviolett bei größeren Konzentrationen wesentlich stärker und ruft infolgedessen die tiefere Farbe hervor¹⁾.

Also: Die Dimethylamino-Verbindung ist tiefer farbig sowohl als fester Körper, als auch in Lösung, denn ihre Absorption bedeckt einen weit größeren Raum des Spektralgebiets nach dem Rot und Ultraviolett hin. Nach einer Aufnahme, die den Betrachtungen unserer zitierten Abhandlung zugrunde lag, schließt die Absorption der Dimethylamino-Verbindung die der Methoxy-Verbindung bei gleichen Konzentrationen in Essigsäure-anhydrid nach allen Seiten, auch in der Tiefe vollkommen ein. Nur das Maximum der Absorption liegt bei der Dimethylamino-Verbindung scheinbar bei kürzeren Wellen. Es wird sich vielleicht noch Gelegenheit bieten, über die Lage des Maximums genauer zu berichten. Schon jetzt kann aber gesagt werden, daß hier, wie auch in manchen anderen Fällen, die Lage eines Maximums nicht brauchbar ist, wenn es sich, wie im vorliegenden Fall, um die Entscheidung bathochrom-hypsochrom handelt. Hier kann nur die Gesamtabsorption (oder vielleicht die Lage des langwelligeren Astes, wie vielfach gebräuchlich) maßgebend sein. Logischerweise muß man daher anerkennen, daß bei diesen Salzen, wie im festen Zustand, so auch in Lösung die batho-

¹⁾ B. 66, 232, Zeile 5 v. o. [1933].

²⁾ W. Dilthey u. R. Wizinger, B. 65, 1329 [1932].

chrome Wirkung der NR_2 -Gruppe gegenüber der OR-Gruppe deutlich ist. Berücksichtigung der bei beiden Salzen vorhandenen Einwirkung des Lösungsmittels kann diesen Schluß nur in positivem Sinne beeinflussen. Es ist natürlich unrichtig, wenn Burawoy schreibt, wir hätten den hypsochromen Einfluß von Wasser auf die Methoxy-Verbindung geleugnet³⁾; geschrieben war, er sei vermeidbar, nämlich wenn man die Hydrolyse ausschließt, die übrigens sogar in Acetanhydrid vorhanden ist und durch Säurezusatz beschränkt werden muß.

Es wäre sehr zu wünschen, wenn von physikalischer Seite eine eindeutige Normierung der Lichtabsorption geschaffen würde, die die Entscheidung bathochrom-hypsochrom der Befriedigung subjektiver Wünsche entzieht.

Auch jetzt wieder muß einem Verschleierungs-Versuch Burawoys entgegengetreten werden:

Wir schrieben: „Kein Farbstoff-Chemiker wird die Feststellung Burawoys, daß in Kationen eine OR-Gruppe stärker bathochrom wirkt als eine NR_2 -Gruppe als richtig hinnehmen⁴⁾.“ Demgegenüber Burawoy: „Erscheinungen, die der Folgerung widersprechen, daß eine positiv geladene, d. h. im fünfwertigen Zustand befindliche Aminogruppe schwächer bathochrom wirkt als eine entsprechende positiv geladene Hydroxylgruppe, sind in der Literatur nicht bekannt.“

Hier wird das, was durch spektroskopische Messung nach dem Anspruch Burawoys erst bewiesen werden soll, als erwiesene Voraussetzung hingestellt! In Wirklichkeit existieren bis heute weder chemische, noch physikalische Beweise für die Fünfwertigkeit des Stickstoffs und die Vierwertigkeit des Sauerstoffs in solchen Salzen. Unser Satz bezog sich, wie übrigens ausdrücklich gesagt, auf frei zur Geltung kommende Auxochrome, in denen N und O natürlich drei- und zweiwertig sind.

In der Erkenntnis, daß diese Polemik nicht mehr zeitgemäß ist, sei sie hiermit abgeschlossen

172. F. Adickes, G. v. Heßling und S. v. Müllenheim: Zum Verlauf der Alkylierung von Enolaten.

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

(Eingegangen am 8. Mai 1933.)

A. Hantzsch¹⁾ vertritt die Meinung, daß Enolate mit Alkylhalogeniden über die Zwischenstufe instabiler Molekülverbindungen zunächst stets *O*-Alkyl-Äther liefern, aus denen sekundär durch Umlagerung mehr oder weniger schnell die *C*-alkylierten Verbindungen entstehen können (allenfalls²⁾ sollen die *C*-Alkyl-Verbindungen auch vielleicht direkt aus den Molekülverbindungen entstehen können). W. Hückel³⁾ glaubt dagegen, daß auch die Alkali-enolate mit *C*-Metallverbindungen (bzw. die Anionen beider

¹⁾ vergl. B. **62**, 1834, 2078, 2738 [1929], sowie Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 50 [1933].

⁴⁾ Diesen Satz bezeichnet Burawoy als unrichtig und irreführend, bestätigt seine Richtigkeit jedoch durchaus in der Anmerkung 14 seines Aufsatzes.

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 215, 224 [1932].

²⁾ a. a. O. S. 216.

³⁾ Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie Bd. I, 1931.