

Aceton wird sie ziemlich leicht aufgenommen, von Alkohol und Wasser erst bei Siedetemperatur; kaum löslich in Benzol und Chloroform.

Meyer erhielt bei der N-Bestimmung einen Wert, der dem Methylester entspricht. Wir fanden bei einer Kontrollbestimmung ebenfalls weniger Stickstoff als die Säure verlangt, konnten aber feststellen, daß die in sehr feinen, verfilzten Nadelchen anfallende Substanz das Lösungsmittel auffallend fest adsorbiert. Eine im Toluol-Bade bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Probe ergab den für die Säure berechneten Wert:

3.442 mg Sbst.: 0.611 ccm N (17°, 736 mm).

$C_8H_7O_4N_3$. Ber. N 20.09. Gef. N 20.24.

361. P. Petrenko-Kritschenko:

Über das Gesetz der Periodizität, IX. Mitteil.¹⁾: Zur Konstitution der Triaryl-methyl-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Oktober 1933.)

Von A. Hantzsch und A. Burawoy²⁾ werden meine Einwände gegen ihre Theorie als „gegenstandslos“ und „unhaltbar“ qualifiziert. Wir wollen nun sehen, in welchem Maße diese Charakteristik den Tatsachen entspricht.

1. Mein Versuch, auf die fallengelassene Formel von Rosenstiehl in neuem Lichte aufmerksam zu machen, wird bemängelt. Diese Formel sei ester-artig und entspreche daher den Eigenschaften der Farbstoffe nicht. Die Bezeichnung „ester-artig“ stammt von Rosenstiehl selbst und wird von vielen Autoren angenommen, ist aber wohl kaum richtig, denn in dieser Bezeichnung wird der längst bekannte starke Einfluß der Anhäufung von *p*-Substituenten unberücksichtigt gelassen. Von den quantitativen Bestimmungen auf diesem Gebiet sind das Potenzen-Gesetz von Baeyer und die Arbeiten von N. Menschutkin³⁾ beachtenswert; nach diesen verwandeln 2 oder 3 Aminogruppen das Chlorhydrat der Triaryl-methan-Verbindung in ein typisches Salz.

2. Meines Erachtens läßt sich die Valenz-Isomerie nicht experimentell im solvatisierten Zustand begründen, da wir nämlich nicht wissen, was in diesen Lösungen wirklich vorhanden ist. Nach N. Menschutkins⁴⁾ Versuchen erfährt die Geschwindigkeit ein und derselben Reaktion vom Hexan über eine Reihe anderer Lösungsmittel bis zum Acetophenon eine Beschleunigung um das 720-fache. Die Aktivität ist eine sehr wichtige, der Färbung nahestehende Eigenschaft der organischen Verbindungen. Sollten wir es in allen diesen Lösungen mit Isomeren zu tun haben? Nach wie vor halte ich die Valenz-Isomerie für unbegründet.

3. Von den Verfassern werden alle Hypothesen, die gleiche Funktionen der Peripherie-Reste voraussetzen, kritisiert und verworfen, da diese angeblich weder die Färbung, noch die Absorptionsgesetze zu erklären imstande sind. Plausibel sei lediglich die den Unterschied der Funktionen annehmende Theorie. Ich habe mich für eine andere Vorstellung erklärt: „Der gegenseitige Einfluß dieser Gruppen wirkt sich in verschiedenen Verbindungen

¹⁾ VIII. Mitteil.: B. **66**, 1049 [1933].

²⁾ B. **66**, 1435 [1933].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 417--422 [1902].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **6**, 41.

verschieden aus.“ Die von mir vorgeschlagene Anschauungsweise wird nun von Hantzsch und Burawoy wie folgt gekennzeichnet: „Sie ist weder logisch richtig, noch ist sie eine Erklärung;“ „sie führt zur „Regellosigkeit“ und ist „eine durch nichts gestützte und ganz unwahrscheinliche Auffassung.“

Daß die Eigenschaften des Moleküls eine Funktion sämtlicher, in ihm enthaltenen Atome sind und die Atome innerhalb des Moleküls einander beeinflussen, dies sind allgemein anerkannte Sätze. Es dürfte somit mein Versuch wohl kaum als unwahrscheinlich zu charakterisieren sein.

Nun wenden wir uns der Frage zu, ob es möglich ist, aus Beobachtungen über verschiedene Eigenschaften von mono-, di- und trisubstituierten Verbindungen auf den Unterschied dieser Reste in den trisubstituierten Farbstoffen zu schließen, wie das A. Hantzsch und A. Burawoy tun. Man sieht sich gezwungen, anzunehmen, daß bei dem Verfahren der Charakter des Substituenten in den mono-, di- und trisubstituierten Verbindungen unverändert bleibt, und daß der Charakter der Reste in den disubstituierten Stoffen ebenfalls unverändert in die trisubstituierten übergeht. Hierbei wird, wie mir scheint, der unbedingt unveränderliche, von der Zusammensetzung der Moleküle unabhängige Charakter der Gruppen angenommen, die gegenseitige Beeinflussung aber innerhalb der Moleküle läßt man in den Hintergrund treten. Die Frage nach der wechselseitigen Wirkung der Atome innerhalb des Moleküls ist experimentell wenig untersucht. Eine der allgemein anerkannten diesbezüglichen Ansichten ist folgende: Die Affinitäten eines polyvalenten Atoms sind untereinander gleich, und die Eigenschaften der Verbindungen werden durch die Zusammensetzung und die Anordnung der Atome, nicht aber durch eine wirkliche oder imaginäre Entstehungs-Geschichte, bestimmt, wenn sie die Struktur nicht ändert. Das Verfahren von A. Hantzsch und A. Burawoy steht in schroffem Widerspruch mit diesen Sätzen. So muß bei Anwendung dieses Verfahrens auf chlor-haltige Abkömmlinge des Methans infolge der erwiesenen Verschiedenheit der Aktivität von Mono-, Di- und Trichlorverbindungen angenommen werden, daß alle vier Chloratome im Tetrachlor-methan in verschiedener Weise gebunden sind! Nicht nur in den Triaryl-, sondern auch in den Chlor-methan-Derivaten tritt der Einfluß dieser Anhäufung in hohem Grade hervor.

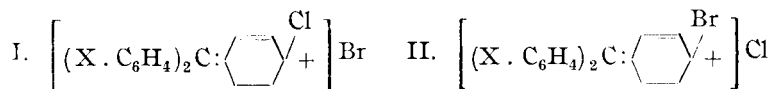
Eine der Folgen dieses erstaunlichen Schlusses bezüglich des Tetrachlor-methans läßt sich experimentell prüfen: Da bimolekulare Reaktionen am wahrscheinlichsten und die Aussichten auf Reaktionen von höherer Ordnung bei schwachen Konzentrationen sehr gering sind, so kann man, wenn man die Konzentration von Lösungen der Chlor-Abkömmlinge des Methans in den einzelnen Reagenzien vermindert, nach diesem Verfahren zu gleichen Umsatz-Werten kommen. Solche Versuche wurden in meinem Laboratorium angestellt, führten jedoch nicht zu einer Gleichung, sondern zu periodischen Verhältnissen: $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$. Die Wahrscheinlichkeit ist mithin nicht auf Seiten von Hantzsch und Burawoy.

Nun will ich eingehender meine Auffassung bezüglich der Unterschiede in den Eigenschaften der Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte der Triaryl-methan-Abkömmlinge auseinandersetzen. Meiner Deutung liegt eine Reihe von Beobachtungen über periodische Veränderungen organischer Verbindungen zugrunde, die als „Treppen-“, „Sägezahn-“ oder Stufen-Regel bekannt sind und sich auf die Atomketten beziehen. Die Periodizitäts-

Erscheinungen bei der Anhäufung hat Bredig⁵⁾ flüchtig bei Aminoverbindungen erwähnt; in meinem Laboratorium sind sie in Reihen von acyclischen und cyclischen Halogenkohlenwasserstoffen, sowie von Säuren und anderen Sauerstoffverbindungen untersucht worden⁶⁾. Studiert wurden zu diesem Zweck die Reaktions-Geschwindigkeiten. Um den veränderlichen Charakter dieser Geschwindigkeiten auszuschließen, wurden nicht die absoluten Werte, sondern die Differenzen, d. h. die Kurven und die auf bestimmte Einheiten bezogenen Koeffizienten, verglichen. Diese Werte erwiesen sich in hohem Maße von der Konzentration, in geringerem von den Schwankungen der Temperatur und dem Medium, unabhängig. Sie werden alle entweder durch die Periodizität oder durch Teile derselben (Wendepunkte) charakterisiert. Solche periodischen Verhältnisse und Wendepunkte habe ich für die optischen Eigenschaften organischer, wie auch für eine Reihe anorganischer Verbindungen nachgewiesen⁷⁾. Das mit Hilfe des Studiums verschiedener Gebiete festgestellte Periodizitäts-Gesetz macht sich nicht immer, doch aber oft bei der Anhäufung geltend. Ich fand solche Wendepunkte bei einigen gefärbten anorganischen Verbindungen und fahndete nun auch bei gefärbten organischen Verbindungen nach ihnen. Markante, für eine Reihe von Farbstoffen schon von Baeyer⁸⁾ angegebene Tatsachen der Wendepunkte zeigen, daß in diesen Verbindungen Anhäufungen vorhanden sind, durch die eben Wendepunkte hervorgerufen werden. Dies veranlaßte mich, die Frage nach der Formel von Rosenstiehl zu revidieren, da nur in dieser allein sämtliche Relationen deutlich zum Ausdruck kommen. Das ist die Antwort auf meine angeblich „durch nichts gestützte Auffassung“ und „Regellosigkeit“. Die Verfasser bemerken nicht, daß ihre empirische Beobachtung eines ausschließlich bathochromen Einflusses zweier Aminogruppen — der zweiten mehr als der ersten — und eines hypsochromen Einflusses auf die Färbung der dritten Aminogruppe in verschiedenen substituierten Verbindungen aus dem Gesetz der Periodizität abgeleitet wird.

4) In Bezug auf das Potenzen-Gesetz vervollständige ich meine Einwendungen gegenüber Burawoy. Es sei die Stärke der ersten basischen Stelle = a, die der zweiten = b und die der dritten = c. Die Wahrscheinlichkeit der Abgabe eines Elektrons wird durch die Größe a b c bestimmt, sie ist a³ nicht gleich. Das Potenzen-Gesetz ist ein Beweis für die Carbo-nium-Theorien.

5) Die Streitfrage betreffs der chinoiden Formeln läuft darauf hinaus, ob es wahrscheinlich ist, daß ein und derselbe Stoff nach Formeln wie I und II reagieren kann. Dies sind sicher 2 verschiedene Stoffe; es unterliegt



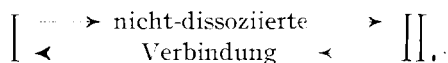
⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. **13**, 289 [1894].

⁶⁾ Zusammenfassende Mitteil. im Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 23 [1925], **120**, 225 [1929], **126**, 287 [1930].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **126**, 293 [1930].

⁸⁾ Gesammelte Werke [1904], S. 962; Henrich, Theorien d. organ. Chem. [1924], S. 389.

jedoch ebenfalls keinem Zweifel, daß sie energetisch sich so wenig voneinander unterscheiden werden, daß die Wahrscheinlichkeit des Reagierens nach der einen und nach der andern Formel groß ist:

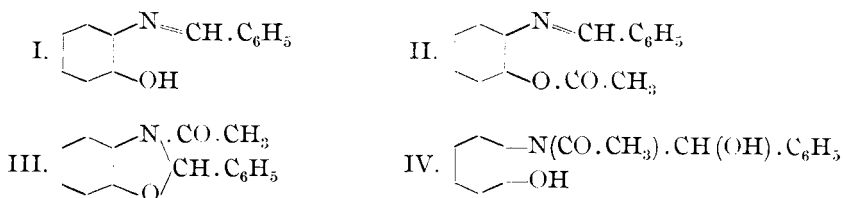


Die Einwände von A. v. Baeyer widerlegen nicht nur die älteren, sondern auch die neuen chinoiden-Formeln. Welches Erläuterungs-Schema — das konjugierte System oder das Periodizitäts-Gesetz — sich als fruchtbarer erweisen wird, muß die Zukunft lehren. Ich möchte aber schon jetzt darauf hinweisen, daß das konjugierte System einen starren Charakter hat; es kann nur solche Wendepunkte erklären, wie den Anstieg der Färbung vom monosubstituierten zum disubstituierten, sowie den Abfall zum trisubstituierten Produkt. Umgekehrte Verhältnisse — das Absinken zum disubstituierten und Ansteigen zum trisubstituierten Stoff — stehen mit dem System im Widerspruch, sie lassen sich aber leicht in das Schema des Periodizitäts-Gesetzes einordnen, da von meinen Kurven die einen das Spiegelbild der anderen sind⁹⁾. Die noch nicht zum Abschluß gebrachten Arbeiten von W. Dilthey¹⁰⁾ über die Biphenylgrün-Farbstoffe liefern markante Beispiele solcher umgekehrten Verhältnisse.

362. Lukas Galatis: Über Derivate des *o*-Amino-phenols.

[Aus d. Marine-Abteil. d. Allgem. Staats-Laborat. in N. Phaleron bei Athen.
(Eingegangen am 16. Oktober 1933.)]

Läßt man Essigsäure-anhydrid im Überschuß auf *N*-Benzyliden-*o*-amino-phenol (I) einige Stunden bei 100–120° einwirken, so entsteht nur zur Hälfte das *O*-Acetat (II), während die andere Hälfte des Anils in eine beständige, farblose, bei 98.5° schmelzende, mit dem Acetat isomere Verbindung übergeführt wird, deren Struktur durch Formel III wiedergegeben werden kann, und die als *N*-Acetyl-2-phenyl-benzoxazolin anzusprechen ist.



Die Ausbeute an Benzoxazolin-Derivat beträgt 50% d. Th. und läßt sich nicht darüber hinaus steigern, selbst wenn man das Anhydrid mehrere Stunden in der Wärme einwirken läßt oder es mit Natriumacetat sättigt, während bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen davon gebildet werden. Diese Tatsache gibt uns die Erklärung der Reaktion: Zunächst

⁹⁾ B. 59, 2134 [1926], 66, 195 [1933].

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 134, 194–198 [1932].