

Die vereinigten Chloroform- und Äther-Auszüge wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Dabei fiel fast alle Substanz in schönen, blaß-gelben Nadeln vom Schmp.  $174^0$  aus, die sich durch den Misch-Schmp. ( $174^0$ ) und alle sonstigen Eigenschaften als identisch mit der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -keto- $\alpha$ ,  $\beta$ -dihydro-chinoxalin- $\gamma$ -carbonsäure von O. Kühling und O. Kaselitz (III) erwiesen.

---

**278. I. Lifschitz: Zur Konstitution und Licht-Absorption von Tritan-Derivaten (Schlußwort zur Polemik von A. Hantzsch und A. Burawoy).**

(Eingegangen am 6. Juli 1934.)

Im Anschluß an eine Veröffentlichung von E. S. Wallis<sup>1)</sup> habe ich vor einiger Zeit eine Reihe kritischer und theoretischer Betrachtungen über die optische Aktivität bei Tritan-Derivaten mitgeteilt<sup>2)</sup>. Einleitend mußten dabei die zur Zeit verteidigten Auffassungen der Halochromie-Erscheinungen skizziert werden, wobei ausdrücklich darauf hingewiesen wurde, daß die betreffenden, kurzen Ausführungen natürlich keine Erwiderung an die HHrn. A. Hantzsch und A. Burawoy<sup>3)</sup> darstellen sollten<sup>4)</sup>. Trotzdem finden die genannten Forscher hierin einen Anlaß zu erneuten heftigsten Angriffen, die mich zu einigen Berichtigungen und Erklärungen nötigen.

Auf Grund seiner Beobachtungen in der Naphthyl-biphenyl-phenyl-methan-Reihe glaubte Wallis schließen zu müssen, daß optisch aktive halochrome Salze bestehen könnten. Mit Rücksicht auf eigene, auch zur Zeit noch nicht abgeschlossene Untersuchungen wies ich darauf hin, daß die experimentellen Angaben von Wallis recht auffallend erschienen und stellte deren Nachprüfung in Aussicht. Selbst dann, wenn sich die Angaben von Wallis bestätigten, waren aber dessen Schlüsse über die Konstitution der Halochromen m. E. unzutreffend.

Die Existenz optisch aktiver halochromer Salze wäre nun zwar nach der von mir vertretenen Formulierung dieser Stoffe, nicht aber u. a. nach der von Hantzsch und Burawoy, möglich. Gerade darum waren Untersuchungen in dieser Richtung wertvoll. Endlich wurde dargelegt, daß aus experimentellen, wie aus theoretischen Gründen optisch aktive, positive Ionen  $[R_3:C]^+$  nicht beständig sein dürften<sup>5)</sup>. Es ist somit völlig unrichtig, wenn Hantzsch und Burawoy behaupten, ich hätte die Arbeit von Wallis als „Beleg“ für meine Auffassung angeführt. Ich habe auch niemals behauptet, daß die Existenz optisch aktiver Halochromer bisher bewiesen wäre. Wohl wurden meine Ausführungen seither durch Beobachtungen von

---

<sup>1)</sup> E. S. Wallis, *Proceed. Nat. Acad. Sciences* **16**, 215 [1930]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **53**, 2253 [1931].      <sup>2)</sup> *Ztschr. wiss. Photogr.* **32**, 131 [1933].

<sup>3)</sup> *B.* **64**, 1622 [1931] und frühere Mitteilungen.

<sup>4)</sup> Selbstverständlich enthielt demgemäß meine Mitteilung ebensowenig „neues Material“ als die somit völlig unbegründete Polemik von Hantzsch und Burawoy, *B.* **67**, 793 [1934].

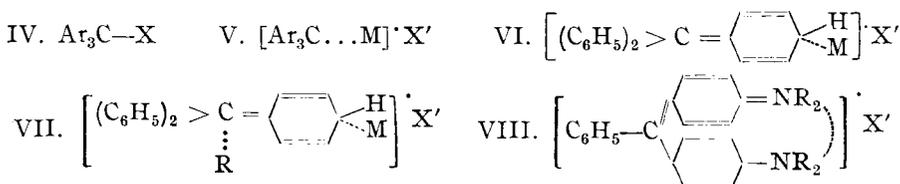
<sup>5)</sup> I. c. Anders liegt die Sache bereits bei Anionen, wie  $[Ar_3C:]^-$  und selbst bei freien Radikalen  $Ar_3C\cdot$ , wie bemerkt. Die Arbeit lag am 8. Februar 1933 der betr. Redaktion vor.

Bergmann und v. Polanyi<sup>6)</sup>, sowie Wallis<sup>7)</sup> insofern bestätigt, als erstere die Unbeständigkeit von aktivem  $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3]^+$  feststellten, letzterer zwar seine Arbeiten nicht berichtet oder widerrufen hat, wie man aus den Bemerkungen von Hantzsch und Burawoy schließen möchte, aber doch zur Zeit die Beständigkeit von optisch aktivem  $[\text{Ar}_3\text{:C}]^+$  bezweifelt. Den Ionen halochromer Salze kommt, wie mehrfach dargetan, eine derartige Formel nicht zu.

Auch sonst enthält die Mitteilung von Hantzsch und Burawoy, neben früheren, bereits mehrfach zurückgewiesenen Argumenten und Auffassungen, eine Anzahl unzutreffender Behauptungen, von denen nur einige — unter Hinweis auf frühere Ausführungen — hier besprochen werden mögen.

So suchen diese Forscher neuerlich zu beweisen, daß farblose Salze  $[\text{Ar}_3\text{C}\dots\text{M}]\text{X}'$  weder bestehen, noch intermediär auftreten können. Löst man danach z. B. das farblose Tritylrhodanid I in Alkohol, so soll dieses sich direkt (aus zunächst unbekanntem Gründen) in das farbige Valenz-Isomere II umlagern, das sofort, in statu nascendi, alkoholysiert und darum nicht beobachtet wird. Es braucht nicht gezeigt zu werden, daß meine Annahme: Einlagerung von Alkohol zu III und normale Alkohololyse einfacher I.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CNS}$  II.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{CNS}$  III.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\dots\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}]\text{CNS}$  und verständlicher ist. Ganz analog verläuft die Kondensation von Tritylchlorid mit Phenol. Gegen die Annahme einer derartigen Einlagerung ist kein prinzipieller Einwand möglich. Hantzsch und Burawoy bemerken übrigens selbst<sup>8)</sup>, daß farblose Einlagerungsverbindungen bei Tritansalzen bekannt sind.

Wenn Hantzsch und Burawoy weiterhin behaupten, daß ich Hypothesen eingeführt und „meine Auffassung weitgehend aufgegeben hätte“, so entspricht<sup>9)</sup> dies in keiner Weise den Tatsachen. Ich habe lediglich die in den klassischen Arbeiten A. Werners eingeführten und erprobten Auffassungen benutzt. Meiner unveränderten Auffassung nach bestehen, außer den echten Tritan-Derivaten IV, farblose, vielleicht nur intermediär beständige Einlagerungsverbindungen V, die sich zu chinoliden (VI) umlagern, bzw. komplexe farbige Ionen, z. B. VII, bilden können. Die tiefarbigem, halochromen



<sup>6)</sup> Naturwiss. **21**, 378 [1933].

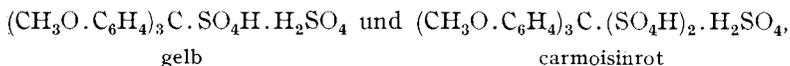
<sup>7)</sup> Die Arbeiten von Wallis, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1695, 4753 [1932], **55**, 3838 [1933], enthalten mehrfach widersprechende Angaben, auf die bei anderer Gelegenheit eingegangen werden mag.

<sup>8)</sup> l. c. S. 795, worauf ich bereits früher hinwies. A. Hantzsch erklärte hierauf die Tritylhaloid-Pyridin-Verbindungen jedoch als Tritylpyridiniumsalze, wogegen allerdings beobachtete Leitfähigkeits-Änderungen sprachen (B. **63**, 1188 und Fußnote 19 [1930] von A. Hantzsch). Ob man aber das Endprodukt als Pyridiniumsalz formuliert, ist offenbar gleichgültig. Primär muß ja Pyridin in das Tritylhaloid eingelagert worden sein. Die übrigen Argumente l. c. B. **63** sind so wenig überzeugend, daß nicht darauf eingegangen zu werden braucht.

<sup>9)</sup> Ich habe allerdings auf die Angriffe B. **64**, 1630ff. [1931] nicht mehr geantwortet, da mir eine weitere Diskussion nutzlos erschien.

Salze sind als Molekülverbindungen (mit Medium oder Lösungsgenossen) oder als autokomplexe Salze zu betrachten. In den Farbstoffsalzen haben wir gleichsam intramolekulare Molekülverbindungen, entsprechend der früher von A. Hantzsch selbst aufgestellten, richtigen Konjugationsformel (z. B. VIII) zu erblicken, die offenbar Struktur-Analoga der Chinhydrone und anderer farbiger Molekülverbindungen sind.

Gegenüber den neuerlichen Einwänden von Hantzsch und Burawoy genügt es, zu bemerken, daß nicht nur farblose (s. o.), sondern auch farbige Einlagerungs-Verbindungen der Tritansalze bekannt sind, und daß — mit alleiniger Ausnahme der Perchlorate<sup>10)</sup> — alle festen halochromen Salze notorisch Molekülverbindungen sind. Die An- und Einlagerung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder SnCl<sub>4</sub> ist in zahlreichen Fällen festgestellt. Daß insbesondere Schwefelsäure nicht nur farbige, sondern sogar verschiedenfarbige Tritanolsalze liefern kann, lehren z. B. die von Baeyer beschriebenen komplexen Sulfate:



deren Farbe und Farbverschiedenheit doch nur auf Verschiedenheit der Kation-Komplexe beruhen kann. Daß andererseits die Existenz fester neutraler Perchlorate keinen Beweis für die Auffassung von A. Hantzsch darstellt, braucht kaum betont zu werden. Sie sind im festen Zustand ebenso autokomplex, wie in „indifferenter“ Lösung und fügen sich gerade<sup>11)</sup> darum zwanglos den übrigen farbigen, festen halochromen Stoffen ein.

Nicht nur unrichtig, sondern überdies verletzend ist der Versuch von Hantzsch und Burawoy, die von mir betonte und experimentell eingehend untersuchte spektroskopische Ähnlichkeit der Lösungen von Halochromen mit denen der Molekülverbindungen von Chinonen, Ketonen usw. als „Behauptungen und unbestimmte Vorstellungen“ abzutun<sup>12)</sup>. Dagegen sollen nunmehr die spektroskopischen Eigenschaften aller derartiger Stoffe durch die Spekulationen Burawoys aufgeklärt sein. Demgegenüber sei der hier interessierende Sachverhalt kurz zusammengefaßt<sup>13)</sup>: Formuliert man die farblosen und farbigen Tritan-Derivate als Valenz-Isomere nach A. Hantzsch (I bzw. II), so kann die Licht-Absorption der letzteren nicht erklärt werden. Denn die Isomeren sollen sich nur dadurch konstitutiv unterscheiden, daß die :C—X-Bindung in I unpolar, in II aber polar ist<sup>14)</sup>. Das Ion [Ar<sub>3</sub>:C]<sup>+</sup> kann keinesfalls erheblich tiefer oder stärker farbig sein als I, da der Carbinol-Kohlenstoff nicht absorbieren kann, die benzoiden

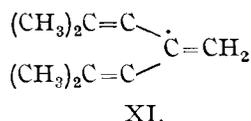
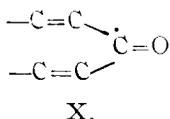
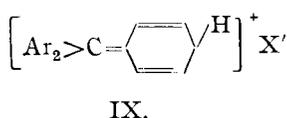
<sup>10)</sup> Auch wasser-haltige hellfarbige Perchlorate sind bekannt.

<sup>11)</sup> Das Auftreten schwacher Farbe beim Erhitzen der Tritylhaloid-Lösungen in Chloroform u. dgl. kann sehr wohl auf Umlagerung und Assoziation zurückgehen, wie bereits früher betont wurde. Auch Fälle von Begünstigung stärker farbiger Komplexe resp. autokomplexer Formen bei Temperatur-Erhöhung sind bekannt. Auf die Konstitution der Perchlorate kommen wir an anderer Stelle, an Hand neuen Materials, zurück.

<sup>12)</sup> Meine Schlüsse lassen an Deutlichkeit und Bestimmtheit wenig zu wünschen übrig, s. a.: Kurzer Abriß der Spektroskopie (Leipzig, 1927).

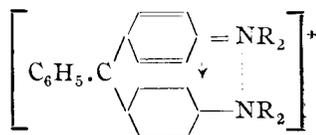
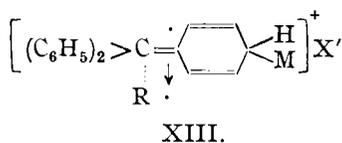
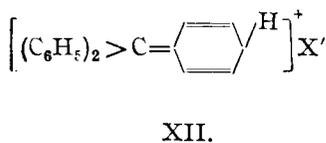
<sup>13)</sup> Auf die zahlreichen und sehr ausgedehnten Publikationen Burawoys kann und braucht hier nicht eingegangen werden. <sup>14)</sup> s. Zusammenfassung I. c.

Aryle ebenso wie zuvor gebunden und benzoid sind<sup>15)</sup>. Zur Erklärung von Farbe muß man zumindest dem Ion statt II die chinolide Formel IX zuschreiben, natürlich sind dann I und IX aber nicht mehr nur durch den Charakter der C—X-Bindung, sondern auch strukturell als Benzol- und Chinol-Derivate verschieden<sup>16)</sup>. Abgesehen hiervon lehrten aber ausgedehnte Untersuchungen über den Chromophor der Chinone<sup>17)</sup>, daß Chinole zwar relativ schwache, langwellige Absorptionsbanden zeigen, die den echten Benzol-Derivaten fehlen, daß aber selbst echte Chinone und Methylenchinone niemals auch nur entfernt farbstoff- oder halochrom-ähnliche, scharfe, intensive Banden im sichtbaren Spektrum besitzen. Der Träger der langwelligen Absorption der Chinone und Chinole ist das Zentralatom  $\dot{C}$  des gekreuzt konjugierten Systems X, die betreffende Bande tritt daher auch bei ungesättigten Ketonen (Phoron), ja bei rein aliphatischen Kohlenwasser-



stoffen wie XI, auf. Farbstoff- bzw. halochrom-ähnliche Absorption tritt erst bei den Molekülverbindungen der Chinone und ungesättigten Ketone auf, die  $\dot{C}$ -Bande wird dabei enorm verstärkt und verschärft. Die experimentellen Belege für diese Feststellungen brauchen hier nicht nochmals mitgeteilt werden<sup>18)</sup>.

Zur Erklärung der Licht-Absorption von Halochromen reicht somit auch die chinolide Formulierung, die durch Hrn. Burawoy weder zuerst versucht, noch nachgewiesen wurde, nicht aus. Nicht die chinolide Verbindung XII, sondern erst eine Molekülverbindung der Formeln<sup>19)</sup> XIII kann die beobachtete Absorption zeigen. Im ersten Falle ist  $\dot{C} \rightarrow$  im letzteren  $\text{C} \rightarrow$  Träger des absorbierenden Elektrons.



<sup>15)</sup> Aus diesem Grunde konnte und kann A. Hantzsch das charakteristische Spektrum der Halochromen vom Standpunkt seiner Valenz-Isomerie-Hypothese nicht erklären.

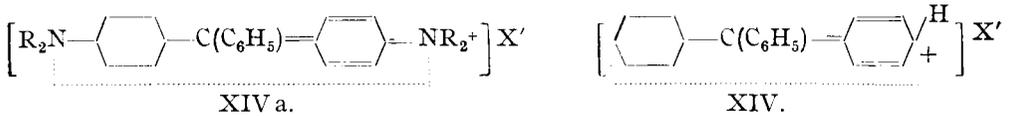
<sup>16)</sup> Die Struktur-Isomerie entspricht durchaus derjenigen von  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  und  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ .

<sup>17)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 269, 403, 654 [1924].

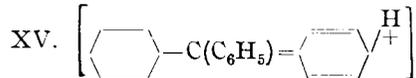
<sup>18)</sup> I. c., spätere Untersuchungen haben das Material ergänzt und bestätigt, s. a.: Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie I. c.

<sup>19)</sup> Mit inter- resp. intramolarer Feldvalenz und Lockerung der betr. Elektronen.

Derartige Molekülverbindungen dürfen aber nach der Auffassung von A. Hantzsch nicht in den Halochromen erblickt werden. Burawoy formuliert darum, scheinbar analog der richtigen Konjugationsformel für



z. B. Fuchsin (XIV a), die Carboniumsalze nach XIV; die punktierte Linie ist dabei nicht als Nebenvalenz (d. h. als Darstellung eines wirksamen Kraftfeldes) aufzufassen, und man kann in der Tat, wie Hantzsch und Burawoy



bemerken, auch XV schreiben. Damit geht aber offenbar der Sinn der Konjugationsformel und die durch sie gegebene klare Deutung der Licht-Absorption verloren. Trotzdem ist dann nach Hantzsch und Burawoy die Farbe erklärt, weil ein „konjugiertes System“ vorliegt, und alle anderen Auffassungen sind inhaltslos, bedeutungslos usw. Ich kann die Beurteilung dieser „Erklärung“ ruhig den Fachgenossen überlassen.

In ähnlicher oder noch weniger angemessener Weise werden andere begründete Einwände<sup>20)</sup> als unverständlich oder durch einen Hinweis auf unhaltbare Spekulationen von Hrn. Burawoy abgetan. Der Übergang des unpolaren (I) in das polare Isomere (II) erfolgt ganz „selbstverständlich“, wenn das (in I noch gar nicht vorhandene) Kation „positiv genug“, das (in I ebensowenig vorhandene) Anion „negativ genug“ ist. Dabei soll das Lösungsmittel durch „Solvat-Bildung“ mit den somit noch gar nicht vorhandenen „Kationen und Anionen“ die Bindekräfte schwächen. Wie unwahrscheinlich und undurchführbar derartige „einfache“ Erklärungen auch im übrigen sind, braucht hier nicht gezeigt werden.

Daß die notorische konstitutive Verschiedenheit der farblosen und farbigen Tritan-Derivate auf Isomerie, geschweige denn auf reine Valenz-Isomerie, zurückgeht, ist weder bewiesen, noch auch beweisbar. Die farblosen Tritan-Derivate gehen vielmehr unter aktiver Beteiligung des Mediums oder von Lösungsgenossen, über Einlagerungs-Verbindungen, in die farbigen, kationisch komplexen Formen über, der eingelagerte Ligand stabilisiert und beeinflußt auch optisch das gebildete Kation<sup>21)</sup>.

Eine Fortsetzung der Diskussion mit den genannten Forschern muß ich als unfruchtbar und mit Rücksicht auf den Ton ihrer Polemik ablehnen. Weitere Mitteilungen über die Tritan-Derivate werden im Anschluß an neue Untersuchungen, deren Abschluß leider aus besonderen Gründen noch nicht möglich war, erfolgen.

Groningen, Anorgan.-physikal.-chem. Laborat. d. Rijks Universiteit.

<sup>20)</sup> z. B. 7 und 4 in der zitiert. Abhandlung.

<sup>21)</sup> Tatsächlich existiert ja keine Verbindung  $\text{Ar}_2\text{X}$  sowohl in farbloser als auch farbiger Form, und sind alle festen, farbigen Verbindungen außer den Perchloraten (auch hier bestehen mitunter Hydrate  $[\text{Ar}_2\text{C} \dots \text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ ) nur in Form von Molekülverbindungen bekannt.