

gewöhnlichem destillierten und in mit Kohlensäure versetztem Wasser verglichen. Die Wirkung der Kohlensäure ist nur unbedeutend und äußert sich besonders in dem früheren Eintritt der Reaktion.

Tabelle 4.

- X. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4906-*n.* in ausgekochtem Wasser. 50 ccm des mit Phenol-phthalein versetzten Wassers wurden durch einen Tropfen (0.03 ccm) 0.02-*n.* NaOH rosa gefärbt.
 XI. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4896-*n.* in gewöhnlichem destillierten Wasser. 50 ccm Wasser verbrauchten 0.15 ccm 0.02-*n.* NaOH, entsprechend 2.64 mg CO_2 im Liter.
 XII. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 0.4920-*n.* in Wasser, durch welches kurze Zeit CO_2 geleitet worden war. 50 ccm dieses Wassers verbrauchten 2.50 ccm 0.02-*n.* NaOH, entsprechend 44 mg CO_2 im Liter.

t	x		
	X.	XI.	XII.
0	0	0	0
1	<0.03	<0.03	<0.03
2	<0.03	<0.03	0.03
3	<0.03	0.04	—
6	0.06	0.11	0.14
8	0.13	0.17	0.24
10	0.22	0.27	0.27
13	0.39	0.47	0.48
15	0.59	0.68	0.70
17	0.84	0.96	0.97

208. W. Dilthey und R. Wizinger: Konstitution und Farbe (Heteropolare, XXV. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]
 (Eingegangen am 23. April 1935.)

In der XXII. Mitteilung¹⁾ wurde in Aussicht genommen, über die Lage des Absorptionsmaximums des Dimethylamino-triphenylcarbenium-Ions (II) genauer zu berichten. Dank dem Entgegenkommen von Hrn. Prof. H. Konen, in dessen Auftrag W. Girke und J. Lanzerath diese Messungen ausführten²⁾, sind wir jetzt dazu in der Lage.

1) Das erste Auxochrom: Nach Burawoy³⁾ soll ein Auxochrom ($-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$) unter Umständen wie ein anti-auxochromes Atom wirken können, was sich dadurch zu erkennen gebe, daß sich die Wirkung beider Gruppen auf die Lage des Schwerpunktes der Licht-Absorption, die im allgemeinen durch NR_2 stärker nach dem roten Teil des Spektrums verschoben wird als durch OR , umkehre, so daß gleichständiges OR gegenüber NR_2 bathochrom wirke.

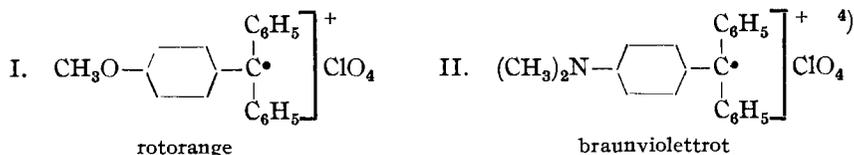
Als einzigen Beweis für seine Auffassung (die Salze mit ringschließenden oder direkt am Zentralatom befindlichen Auxochromen kommen hier nicht in Frage) führt nun Burawoy an die Lage des Absorptions-Maximums des *p*-Methoxy-triphenylcarbeniumperchlorats (I; μ _p 471—474) und

¹⁾ XXII. Mitteil.: B. 66, 825 [1933].

²⁾ Dissertat., Bonn 1935 (Physikal. Institut d. Universität).

³⁾ B. 66, 228 [1933] mit weiterer Literatur; vergl. auch B. 66, 1438 [1933].

die der entsprechenden Dimethylaminoverbindung (II; $m\mu$ 454.5), letztere also gegenüber der erstgenannten hypsochrom verschoben.



Die Beweisführung von Burawoy wurde mit dem Argument, daß es bei der Entscheidung hypsochrom—bathochrom auf die Gesamtaborption und nicht lediglich auf die Lage des Maximums ankomme, so ausführlich widerlegt, daß es genügt, hier darauf zu verweisen⁵⁾. Nicht widerlegt werden konnte zunächst die kurzwelligere Lage des Maximums der Dimethylaminoverbindung. Diese war ermittelt worden von A. Hantzsch⁶⁾, K. Brand⁷⁾ und dann mit angeblich besonderer Genauigkeit von A. Burawoy⁸⁾, der sie bei der Schwingungszahl 2200 ($m\mu$ 454.5) bestimmte.

Die Nachprüfung dieser Angabe durch W. Girke ergab nun, daß dieses Maximum ($m\mu$ 454.5) zwar zu Recht besteht, daß aber noch ein zweites langwelligeres, sogar noch etwas intensiveres Maximum vorhanden ist, bei $m\mu$ 474, also praktisch, d. h. unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, an derselben Stelle, wo auch das von J. Lanzerath bestätigte Maximum der Methoxyverbindung $m\mu$ 474 gefunden wurde (vergl. Fig. 1). Da die Lage

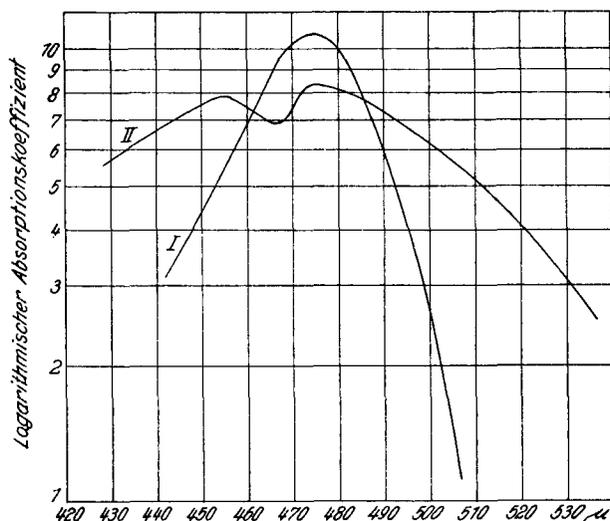


Fig. 1.

I. Monomethoxy-... Farbstoff 1:50 000-molar
 II. Dimethylamino-... Farbstoff 1:50 000-molar
 beide gelöst in Essigsäure-anhydrid.

⁴⁾ Diese Formeln sind als Carbeniumsalze geschrieben. Das +-Zeichen außerhalb der Klammer könnte hier auch an das zentrale C-Atom gesetzt werden. Es bedeutet keine Teilung des Elektrons, sondern z. B. bei Pyreniumsalzen das Eingeständnis der Unbestimmbarkeit des Sitzes der Ladung im Ion.

⁵⁾ B. 66, 825 [1933], 65, 1329 [1932].

⁶⁾ B. 52, 509 [1919].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 109, 1 [1925].

⁸⁾ I. c., S. 231.

dieses neuen Maximums ($m\mu$ 474) nach drei verschiedenen Methoden von zwei Beobachtern übereinstimmend gefunden wurde, dürften Zweifel unberechtigt sein. Damit ist nun der Burawoyschen Behauptung, OR wirke hier in Lösung stärker bathochrom als NR_2 , jede experimentelle Stütze genommen.

2) Das dritte Auxochrom: In ihrer Polemik gegen Petrenko-Krischenko sprechen A. Hantzsch und A. Burawoy⁹⁾ die Ansicht aus, der hypsochrome Effekt der dritten $-N(CH_3)_2$ -Gruppe, Malachitgrün-Krystallviolett, sei dadurch bedingt, daß diese dritte Gruppe in der Verzweigung, also außerhalb eines für die beiden Farbstoffe angegebenen konjugierten Systems, bleibe. Nach Burawoy¹⁰⁾ soll die bathochrome Wirkung eines an derselben Stelle eingeführten Phenylkerns — Malachitgrün-Biphenylgrün — darauf zurückzuführen sein, daß dieser Phenylkern hier innerhalb der Konjugation direkt an das auxochrome Atom gebunden sei. An gleicher Stelle der Molekel eintretende Gruppen hätten somit die Wahl, einmal außerhalb der Konjugation hypsochrom oder innerhalb derselben bathochrom zu wirken. Auf die Unmöglichkeit solcher Vorstellungen, die die Existenz eines elektronen-isomeren gelben Malachitgrüns voraussetzen, wurde bereits hingewiesen¹¹⁾.

Auf eine ausführliche Wiedergabe dieser besonderen konjugierten Systeme kann hier verzichtet werden, da eine wesentliche Begründung für ihre Existenz bei der Nachprüfung der Licht-Absorption nicht bestätigt wurde. Diese besteht in einem Zusammenhang der Anzahl der Absorptionsbanden mit der Zahl der möglichen konjugierten Systeme derart, daß bei Stoffen mit zwei Auxochromen, z. B. Malachitgrün, welches zwei verschiedene konjugierte Systeme haben soll, auch zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet auftreten, während bei drei Auxochromen, z. B. Krystallviolett, welches nur eine Art konjugierten Systems haben kann, auch nur eine Bande im Sichtbaren auftritt.

Als Beweis für das Vorhandensein Burawoyscher konjugierter Systeme kommt diese Tatsache jedoch weder im allgemeinen, noch im speziellen in Betracht, da sie nur für das sichtbare Gebiet gilt, nicht aber für die Gesamtabsorption. Diese ist bei einer Reihe von Farbstoffen mit NR_2 -Auxochromen schon von P. Krüss¹²⁾ gemessen worden. Er fand bei Malachitgrün und Krystallviolett je drei Banden (vergl. Tabelle).

Beobachter	Malachitgrün		Krystallviolett		Para-fuchsin	
	Krüss	Girke	Krüss	Girke	Krüss	Lanzerath
I. Bande Maxim. in $m\mu$	624	620	590	587	—	544—547
II. „	422	431	305	301	290	287
III. „	310	318	249	—	—	238

⁹⁾ B. **66**, 1438 [1933]. — In dieser Arbeit findet sich auf S. 1441 die auch in einer Polemik gegen v. Auwers, A. **509**, 67 [1934], wiederholte Behauptung Burawoys, der erste gewesen zu sein, der den Unterschied der Absorption von Radikal und Ion erkannt habe. Dies ist unrichtig; vergl. W. Dilthey, B. **64**, 1283—1284 [1931] u. a. bes. Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 274 [1925].

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 152 [1932].

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 63 [1933], **134**, 191 [1932].

¹²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **51**, 281 [1905].

Die Angaben von Krüss sind von W. Girke und J. Lanzerath, obwohl sie bei genauerer Meßmethode noch mehr Absorptionsstreifen auffanden als Krüss, im wesentlichen bestätigt worden. Auch sie fanden, daß di- und trisubstituierte Tritan-Farbstoffe sich nicht prinzipiell durch die Anzahl der vorhandenen Absorptionsbanden unterscheiden¹³⁾. Die 3. Bande des Krystallvioletts kommt zwar bei Girke der Eigenabsorption des Lösungsmittels wegen nicht mehr heraus. Dafür aber wurde bei Para-fuchsin die zweite Bande von Krüss (290) von Lanzerath bei 287 bestätigt und noch eine 3. Bande bei 238, außer schwachen Streifen bei 344 und 326, aufgefunden, während Para-fuchsin mit nur einer Art solcher Konjugation auch nur eine Bande haben müßte. Allerdings hat Burawoy, wie gesagt, seine Ansicht auf das Vorhandensein von Absorptionsbanden abgestellt, die auf sichtbarem Gebiet liegen. Eine Diskussion hierüber ohne Berücksichtigung des Ultravioletts würde u. E. gegen den physikalischen Farbbegriff verstoßen und sei daher abgelehnt.

Bei den OR-Verbindungen sind im Ultraviolett nur Methoxyderivate untersucht, von denen Mono- und Dimethoxy-triteniumperchlorat je eine zweite Bande bei μ 385 bzw. 413.5, die bei Trimethoxy-triphenylcarbeniumperchlorat fehlt bzw. mit der Hauptbande verschmolzen ist, so daß die Wirkung einer OCH_3 -Gruppe scheinbar qualitativ nicht mit der einer NR_2 -Gruppe in Parallele gestellt werden kann¹⁴⁾. Da jedoch die Ultraviolettaborption anderer trisubstituierter OR-Verbindungen noch unbekannt ist, ist hier eine Schlußfolgerung verfrüht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die von A. Hantzsch und A. Burawoy geäußerten neuen Ansichten über die Wirkung der Auxochrome und über das Vorhandensein von speziellen konjugierten Systemen auch in der Lichtabsorption der aminischen Triphenylmethan-Farbstoffe bis jetzt keine experimentelle Stütze haben, so daß eine Fortführung der Diskussion zwecklos erscheint. Sie wäre ganz vermeidbar, wenn man sich entschließen würde, nach dem Vorgang Alfred Werners die Wertigkeits-Erhöhung von Sauerstoff und Stickstoff als unbeweisbar endlich zu unterlassen.

¹³⁾ Krystallviolett weist keine Ultrarot-Absorption auf, ist also kein Farbstoff zweiter Ordnung.

¹⁴⁾ Fig. 1 zeigt einen ganz verschiedenen Verlauf beider Kurven.