

erhält man das Carbinol in derben Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 139° schmelzen. Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln siehe oben.

0.1892 g Sbst.: 0.5222 g CO₂, 0.1086 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.39, H 6.33.

Gef. » 75.28, » 6.42.

2.4.6.2'.4'-Pentamethoxy-triphenylcarbinol.

3 g Jod-resorcin-dimethyläther¹⁾ werden mit 0.3 g aktivierten Magnesiumspänen in 5 g absolutem Äther zur Reaktion gebracht und hierauf 1.2 g 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon in 100 cem absolutem Äther zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion zersetzt man mit Wasser und Essigsäure und wäscht die ätherische Lösung mit Soda und Wasser. Nach Verdunsten des Äthers erhält man es als Carbinol in beinahe farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß werden und den Schmp. 120° zeigen. Löslichkeit wie oben angegeben.

0.1820 g Sbst.: 0.4678 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₂₄H₂₆O₆. Ber. C 70.21, H 6.39.

Gef. » 70.10, » 6.41.

Das 2,3.4,2',4'-Pentamethoxy-triphenylcarbinol haben wir ganz analog dem eben beschriebenen Isomeren dargestellt. Das ölige Reaktionsprodukt konnten wir jedoch trotz vieler Versuche bis jetzt noch nicht in krystallisierbarem Zustande erhalten.

482. Hugo Kauffmann:

Das Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

Die vorangehende Arbeit beweist, daß die von mir für die farbigen Triphenyl-carbinol-Salze aufgestellte Formel sogar in feinere Einzelheiten eindringt und daher sich aufs neue als ein sämtlichen übrigen bekannten Formeln überlegenes Schema darbietet. Die neue Formel hat mich auf ein wichtiges Grundgesetz aufmerksam gemacht, das für alle strukturellen Vorstellungen von großer Bedeutung ist, und auf dessen Bestehen ich daher im Folgenden mit kurzen Worten hinweisen möchte. Ich schicke voraus, daß bei den Betrachtungen wieder die Anwendung des Nebenvalenz-Begriffes vermieden wird, da sonst das Gesetz weniger klar hervortritt.

¹⁾ Zu dem Jod-resorcin-dimethyläther, den wir schon beschrieben haben (B. 45, 2334 [1912]), haben wir noch die Analyse nachzutragen:

0.1988 g Sbst.: 0.1772 g AgJ.

C₈H₉O₂J. Ber. J 48.08. Gef. J 48.18.

Die einschlägigen Untersuchungen werden mit Hilfe von Mitteln ausgeführt, welche die Jubiläumstiftung der deutschen Industrie mir neu bewilligt hat, und für deren Zuwendung ich auch an dieser Stelle nochmals meinen Dank ausspreche.

1. Nach den von mir entwickelten Anschauungen und Formeln ist für die farbigen Salze auxochrom-haltiger Triphenyl-carbinole wesentlich und charakteristisch, daß der Säurerest (Säure-Ion), obgleich er nur einwertig ist, nicht allein mit dem Zentralkohlenstoff, sondern zugleich auch mit den Auxochromen im Valenz-Ausgleich steht. Die Valenz des Säurerestes unterliegt somit einer Zersplitterung, die ihr von seiten des auxochrom-haltigen Triphenylmethyl-Radikals aufgezwungen wird und mit geeigneter, neuer Einführung von Auxochromen noch stärker anwächst. Die Valenz-Betätigung, welche das auxochrom-haltige Triphenylmethyl-Radikal gegen den Säurerest ausübt, ist also nicht auf einen bestimmten Ort des Moleküls lokalisiert, sondern nimmt von mehreren Stellen, die über das ganze Radikal verteilt sein können, ihren Ausgangspunkt. Jedes *ortho*- und *para*-ständige Auxochrom ist, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt wurde, eine solche Stelle und wirkt eben gerade dadurch, daß es den Valenz-Ausgleich zwischen Säurerest und organischem Radikal zerstückelt, mit andrem Wort dadurch, daß es an der Dezentralisation dieses Valenz-Ausgleichs mitschafft.

Dieses Ergebnis ist sehr bedeutungsvoll und steht diametral der herkömmlichen Anschauung gegenüber, daß chemische Funktionen, z. B. die basischen Eigenschaften, stets an eine ganz bestimmte Stelle des Moleküls gebunden sind und durch Substituenten lediglich eine Erhöhung oder Erniedrigung erfahren. Die verschiedenen, für die Triphenylmethan-Farbstoffe aufgestellten Formeln stehen alle mehr oder weniger im Banne dieser hergebrachten Anschauung, und die besondere Betonung des in ihr liegenden Irrtums gehört zu dem Zweck dieser Zeilen.

2. Bei den in der vorangehenden Arbeit dargelegten Untersuchungen handelt es sich um eine Dezentralisation der basischen Funktion. In den farbigen Salzen der Triphenyl-carbinole ist der Sitz der basischen Eigenschaft weder auf den Zentralkohlenstoff, wie es die Rosenstiehsche oder die Carbonium-Formel will, noch auf eines der Auxochrome, wie es die Brücken- oder die chinoide Formel verlangt, einseitig konzentriert, sondern alle diese Orte haben gleichzeitig aktiven und unmittelbaren Anteil an den basischen Funktionen der Triphenylmethyl-Radikale. Das Wesentliche der neuen Anschauung liegt jedoch nur zum wenigsten in der Erkenntnis, daß die basische Funktion über das Molekül ausgebreitet ist, sondern vor allen Dingen

darin, daß durch eine solche Dezentralisation der basische Charakter verstärkt, ja sogar erst hervorgerufen wird¹⁾.

Die neue Anschauung läßt sich erfolgreich auf viele andre Klassen von Stoffen übertragen, zunächst auf solche, welche den von uns untersuchten nahestehen. Ich hebe hervor die farbigen Salze der Benzhydrole, ferner die Auramine, und glaube auch auf die Indamine, Safranine und andre Azine verweisen zu dürfen. Der Streit, hie benzoid, hie chinoid, hie *p*-chinoid, hie *o*-chinoid, geht seiner Schlichtung entgegen. Die fraglichen Stoffe sind zumeist weder das eine noch das andre, sondern ausgesprochene Typen von Substanzen mit dezentralisierten Funktionen.

3. Die neue Anschauung erschließt auch das Verhalten andrer Basen dem Verständnis. Ich möchte hier an das Guanidin erinnern, dessen stark alkalischer Charakter bis jetzt unerklärlich war, nun aber auf Grund der Vorstellung, daß die basische Funktion des Stickstoffs bei dieser Substanz auf drei Atome dezentralisiert ist, durchaus keine Absonderlichkeit mehr darbietet.

Wie in der voranstehenden Arbeit gezeigt wurde, tritt bei aromatischen Verbindungen wirkungsvolle Dezentralisation der basischen Funktion nur dann ein, wenn die basische machende Gruppe in *ortho*- oder *para*-Stellung sich befindet, d. h. unter Konjugation verkettet ist. Eine derartige Konjugation ist auch beim Guanidin vorhanden, denn seine NH_2 -Gruppen sind an die Doppelbindung $\text{C}:\text{N}$ gekettet und daher dieser konjugiert. Diese Konjugationen sind, soweit ich das experimentelle Material bis jetzt überblicke, die für die Möglichkeit einer Dezentralisation notwendigen Faktoren.

4. Was für die basischen Funktionen gilt, läßt sich auch für die sauren entwickeln. Die Dezentralisation der sauren Funktion des Sauerstoffs ist, um das Beispiel eines Triphenylmethan-Farbstoffs zu nennen, im Aurin²⁾ vorhanden; sie tritt aber schon bei viel näherliegenden Stoffen, nämlich bei den Säuren, ausgeprägt in die Erscheinung. Im Carboxyl der Carbonsäuren ist ein Carbonyl einem Hydroxyl konjugiert, und infolgedessen ist die saure Funktion nicht lediglich auf den Hydroxyl-Sauerstoff lokalisiert, sondern zugleich auch auf den Carbonyl-Sauerstoff dezentralisiert. Diese Dezentralisation verleiht der Substanz die Fähigkeit zur Ionisation und stempelt sie

¹⁾ Auf die auxochrom-freien Verbindungen, für welche diese Erkenntnis ebenfalls gilt, werde ich später ausführlich zurückkommen.

²⁾ B. 45, 2333 [1912]. In der dort gegebenen Aurin-Formel sind, damit die volle Analogie mit der Fuchsin-Formel hervortritt, noch Valenzlinien einzuzichnen, die vom Zentralkohlenstoff zu den auxochromen Sauerstoffatomen gehen. Diese Linien sind aber auf das hier zu besprechende Gesetz ohne Einfluß.

zur Säure, denn fehlt die Dezentralisation, wie etwa in den Alkoholen, so hört die Substanz auf, eine Säure zu sein. Typisch tritt der Einfluß der Dezentralisation z. B. bei der Salpetersäure hervor, bei welcher die saure Funktion des Sauerstoffs sich auf 3 Atome verteilt; verhindert man die Dezentralisation etwa dadurch, daß man zwei der Sauerstoffatome durch neutrale Reste, durch Alkyle, ersetzt, so verschwindet der saure Charakter vollständig, denn man kommt ja hierdurch zu einem quartären Ammoniumhydroxyd.

Die Dezentralisation ist auch für die Komplexsalze ein wichtiger Faktor. Schon Bodländer und Abegg¹⁾ haben ausgesprochen, daß ein schwaches Ion durch Addition eines sogenannten Neutralteils zu einem starken werden kann, d. h. daß die Fähigkeit zur Ionisation durch die Addition wächst. Dieser Neutralteil, der nach der Wernerschen Theorie sich unmittelbar an das Zentralatom bindet, ist jedoch keineswegs völlig neutral, sondern mit basischen oder sauren Funktionen ausgestattet; man denke beispielsweise an das Ammoniak der Ammoniakate. War vor der Addition die basische Funktion auf das Zentralatom lokalisiert, so ist sie nachher auch auf die koordinierten Neutralteile dezentralisiert und infolgedessen der basische Charakter gewachsen.

5. Für die Tatsache, daß *der basische und der saure Charakter mit wachsender Zerstückelung seines Sitzes sich verstärkt*, möchte ich die Bezeichnung »Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen« vorschlagen. Wahrscheinlich hat dieses Gesetz außer für basische und saure, auch für ganz andre Funktionen ziemlich allgemeine Geltung, z. B. für die Reaktions- und Additionsfähigkeit gewisser Gruppen. In diesem Falle mündet das Gesetz bis zu einem gewissen Grade in die Thielesche Theorie der Partialvalenzen ein.

Das Gesetz gilt wahrscheinlich ebenfalls für manche physikalische Funktionen, beispielsweise für die Farbe. Ein unselbständiger Chromophor, etwa das Carbonyl, ruft noch keine Farbe hervor; werden ihm aber weitere solcher Chromophore konjugiert, wird also die absorptionsbewirkende Ursache dezentralisiert, dann rückt die Absorption aus dem Ultraviolett ins Sichtbare herein und Farbe tritt auf. Weitere schöne Beispiele sind namentlich die Chinhydrone, bei welchen offenbar die chromophore Wirksamkeit des Chinons sich auch auf das angelagerte Hydrochinon überträgt und dank dieser Dezentralisation sich erhöht.

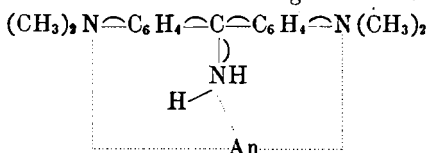
6. Alle jene, mehrere basische Gruppen enthaltenden Basen, bei welchen wie beim Guanidin die Salzbildung auf einem Additionsvorgang beruht, fordern eine präzise Stellungnahme zur Frage heraus: Wie und an welchen Teil des Moleküls addiert sich die Säure? Diese Frage wird von der herkömmlichen Anschauung im großen ganzen

¹⁾ Z. a. Ch. 20, 453 [1899].

mit der Hypothese beantwortet, daß die Säure sich an dasjenige Atom des Moleküls hinbegebe, welches am stärksten basisch sei. Wo die Hypothese Schwierigkeiten begegnete, griff man häufig zu der beliebten Annahme von Umlagerungen.

Diese Hypothese ist nicht nur willkürlich, sondern auch völlig verfehlt, wenigstens soweit Basen mit dezentralisierter Funktion in Betracht kommen. Für das Säure-Ion wird die Hypothese sogar ganz sinnlos, denn das Säure-Ion addiert sich weder an dieses noch an jenes Atom, sondern setzt sich gleichzeitig mit sämtlichen Teilen des Moleküls, die Sitze der basischen Funktion sind, in Valenz-Ausgleich. Es verbleibt also nur die Aufgabe, sich über das Verhalten des Säure-Wasserstoffs klar zu werden. Aber auch hier ist die Sachlage sehr einfach und ganz anders als man es nach der fraglichen Hypothese erwartet. Es gilt nämlich der Satz: »Der Säure-Wasserstoff begibt sich an die Stelle, an welcher die für ihn disponiblen Valenzbeträge am größten sind und der geringsten Zersplitterung unterliegen«. Der Beweis für diesen Satz liegt im Begriff der Dezentralisation. Würde nämlich der Wasserstoff sich an einen andren Ort hinbegeben, so würde auf seine Valenzbetätigung ein stärker zersplitternder, also stärker dezentralisierender Einfluß ausgeübt. Er wäre also lockerer gebunden und spaltete sich leichter wieder als Ion ab. Wenn aber eine Substanz dazu neigt, gleichzeitig Säure- und Wasserstoff-Ionen abzuspalten, so sagen wir, die Säure ist nicht fest gebunden und das Salz wenig beständig. In den beständigen Salzen muß also der Säure-Wasserstoff fest gebunden, d. h. die ihn verkettende Valenz möglichst wenig dezentralisiert sein.

Folglich entscheidet nicht die Stärke des basischen Charakters der einzelnen Atome oder Gruppen, sondern die Valenzverteilung im ganzen Molekül über die Art und Weise der Anlagerung einer Säure. Jetzt werden jene Fälle leicht verständlich, bei welchen, um im Sinne der herkömmlichen Anschauung zu reden, die Säure nicht von der stärker, sondern von der schwächer basischen Gruppe addiert wird. Ein solcher Fall liegt beim Auramin vor, das in diesem Sinne nicht an den Aminogruppen, sondern an der Iminogruppe addiert. Die Auraminsalze, für welche ich bekanntlich schon früher die chinoide Struktur verwarf, sind nach dem Gesetze der Dezentralisation analog den Salzen der Dibenzal-acetone und Chalkone folgendermaßen zu formulieren:



Es sei noch die Beifügung der Bemerkung gestattet, daß die Valenzverteilung dafür spricht, daß auch beim Guanidin der Säure-Wasserstoff sich an die Iminogruppe bindet¹⁾.

7. Die Anlagerung des Säure-Wasserstoffs verschiebt die Valenzverteilung in kleinerem oder größerem Grade und muß sich durch entsprechende optische Effekte kundgeben. Lagert sich der Wasserstoff an am Benzolringe haftenden Auxochromen an, speziell an Aminogruppen, so wird erfahrungsgemäß die auxochrome Wirksamkeit vernichtet²⁾; das Auxochrom wird gewissermaßen ausgeschaltet, und die Substanz verhält sich nun ähnlich wie die auxochrom-freie Stammsubstanz.

Alle diese Dinge müssen hier gesagt und klargestellt werden, weil ohne sie der Unterschied zwischen Amino- und Methoxyl-Verbindungen unverständlich bliebe. Während früher dieser Unterschied, namentlich bei den Triphenyl-carbinolen, die Sachlage nur verschleierte, ist er jetzt eine der zu dem neuen Gesetz führenden Eingangspforten. Bei den Aminoverbindungen treten, wie das Beispiel des Fuchsins lehrt, im wesentlichen drei Haupttypen von Salzen hervor:

I. Das farbige Salz.

II. Ein mit mehr Säure entstehendes farbloses Salz.

.III. Ein gelbes bis braunes, mit konzentrierten Säuren sich bildendes Salz.

Bei den Methoxylverbindungen fehlen der zweite und der dritte Typus, denn bei keinem der von Kieser und mir studierten Triphenyl-carbinole ist eine derartige, von der Säurekonzentration abhängige Farbenänderung zu bemerken.

Der erste Typus ist das Salz mit dezentralisierter basischer Funktion. Der zweite Typus ist ein Salz, bei welchem durch die Anlagerung des Säure-Wasserstoffs an die Aminogruppen diese ausgeschaltet sind, und welches deshalb sich ungefähr so verhält wie die auxochrom-freie Stammsubstanz, wie das Triphenyl-carbinol selbst. Der dritte Typus ist die halochrome Verbindung des zweiten Typus und den halochromen Verbindungen des Triphenyl-carbinols selbst an die Seite zu stellen. Da bei ihm die Auxochrome ausgeschaltet sind, reagiert er nicht mehr auf sie, und so kommt es, daß seine Farbe nur wenig variiert und der Halochromie-Farbe des Triphenyl-carbinols nahe steht.

¹⁾ Am Imin-Stickstoff ist für den Wasserstoff außer an der vierten Valenz an welcher ja auch beim Amin-Stickstoff Valenzbeträge verfügbar sind, überdies, noch ein weiterer Valenzbetrag dank der Gegenwart der Doppelbindung (die Partialvalenz) disponibel.

²⁾ Die Valenzlehre, S. 486.

Bei den Methoxyl-Derivaten fehlt der zweite und infolgedessen auch der dritte Typus ganz einfach deswegen, weil das Methoxyl den Säure-Wasserstoff nicht selbständig addieren kann, d. h. für ihn zu wenig Valenz disponibel hat. Dank diesem Umstande ist es vor der Ausschaltung geschützt. Diese Ansicht habe ich gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern der experimentellen Kritik unterworfen und sie sehr schön bestätigt gefunden. Zum Verständnis der diesbezüglichen Versuche ist darauf aufmerksam zu machen, daß die Triphenyl-carbinole durchaus keine Sonderstellung einnehmen und die drei Typen noch bei vielen andren aromatischen Aminen mit dezentralisierbarer basischer Funktion sich vorfinden, z. B. bei den Amino-Derivaten des Benzophenons, Chalkons und Dibenzal-acetons¹⁾.

Neben den drei Haupttypen kann man häufig noch Zwischenformen beobachten. Das *p,p'*-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone liefert farblose Salze, ferner außer dem ersten Typus, welcher in wäßriger Lösung braunrot ist, und dem dritten, der in konzentrierten Säuren gelb erscheint, noch eine vierte Form, die blau ist und mit Säuren mittlerer Konzentration zum Vorschein kommt. Diese vierte Form entsteht leichter in alkoholischer Lösung und dürfte, weil man unter analogen Bedingungen einem blauen Salz schon beim Dimethyl-monoamino-Derivat begegnet, als Zwischenform, bei welcher nur die eine der Aminogruppen ausgeschaltet ist, aufzufassen sein. Das Auftreten solcher Zwischenformen ist bei den Triphenylmethan-Farbstoffen schon lange bekannt.

8. Die Prüfung der Ansicht geschah in der Weise, daß man dem auxochromen Stickstoff die Fähigkeit nahm, selbständig und an sich allein den Säure-Wasserstoff zu addieren. Dieses wird dadurch erreicht, daß man den Stickstoff mit Gruppen verbindet, welche von der an ihm für den Wasserstoff disponiblen Valenz Beträge wegnehmen und in Beschlag legen. Diese Aufgabe wird von den Säureradikalen dank den in ihnen enthaltenen Doppelbindungen erfüllt, und aus diesem Grunde wurden Acylderivate von Aminen untersucht. Der Gedankengang hat sich durchaus bewährt und über einen Teil der gewonnenen Resultate berichtet die nachfolgende Arbeit von Kauffmann und Burckhardt.

Sehr geeignet erwies sich das Radikal der Benzol-sulfonsäure, das in der Tat den zweiten und dritten Typus zum Wegfall zu bringen vermag. Durch die Einführung des Säureradikals wird das Beständigkeitsgebiet dieser beiden Typen verringert oder auf Null gebracht, und darum macht sich jetzt der erste Typus breit, dessen Auftreten in diesen Gebieten vorher nur durch die Gegenwart der beiden andren

¹⁾ Auch die von Baly und Marsden, Soc. 93, 2108 [1908], studierten Amino-ketone und Amino-aldehyde gehören hierher.

verhindert war. Die basische Funktion des Stickstoffs kann nach wie vor dieselbe sein; auf jeden Fall geht sie vorläufig nicht in die Betrachtungsweise ein. Die Säureradikale wirken also auf den mit ihnen verbundenen Stickstoff in erster Linie nicht dadurch, daß sie ihn weniger basisch machen, sondern dadurch, daß sie ihm die Fähigkeit zur Addition von Säure-Wasserstoff schmälern oder gar rauben¹⁾.

483. Hugo Kauffmann und Hermann Burckhardt: Einfluß der Säureradikale auf Halochromie-Erscheinungen.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

Während die Farbe der mit konzentrierter Schwefelsäure auftretenden Halochromie beim Dianisal-aceton tiefrot ist, erscheint sie beim Tetramethyl-*p,p'*-diamino-dibenzalaceton nur gelb. Obgleich die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe ein sehr viel kräftigeres Auxochrom als das Methoxyl, CH_3O , ist, bewirkt es also in diesem Falle nicht nur keine vertiefte, sondern sogar eine stark aufgehellte Farbe. Das kräftigere Auxochrom erweist sich somit als weniger wirksam, eine Regelwidrigkeit, die ebenso bei der Halochromie vieler anderer Stoffe zutage tritt, die aber nur scheinbar ist und, wie in der vorangehenden Abhandlung erläutert wurde, lediglich darauf beruht, daß die Aminogruppe im Gegensatz zum Methoxyl durch die Säure ausgeschaltet wird. Man kann durch Einführung eines Säureradikals in die Aminogruppe mehr oder weniger der Ausschaltung des Auxochroms vorbeugen und dadurch wieder die Farbe der Halochromie vertiefen. Wir haben eine Anzahl verschiedenartiger Aminoverbindungen acyliert und die Halochromie der Produkte mit der des Amins verglichen. Eingeführt wurden die Radikale der Essigsäure, Benzoesäure und Benzol-sulfonsäure. Der Vergleich wurde an Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen; die Farbunterschiede traten aber an den Färbungen, welche die Krystalle beim Übergießen mit der Säure zeigten, meistens noch viel ausgeprägter hervor.

Anfänglich, so lange wir nur Acetyl und Benzoyl einführten, schienen die Ergebnisse noch ziemlich unsicher, denn der gesuchte

¹⁾ Die in einem der letzten Hefte der Berichte, S. 3212, von Vorländer und Nolte beschriebenen Ammoniumsalze aus Trimethylamin und Aryl-sulfochloriden beleuchten von ganz anderer Richtung aus die Richtigkeit dieses Resultats.