

abhängig sind und infolgedessen zu Rückschlüssen auf die Konstitution der Verbindungen nur mit größter Vorsicht herangezogen werden dürfen, folgt aus den optischen Untersuchungen, die frei von derartigen Einflüssen sind, vielmehr etwas über den wahren Zustand der Moleküle aussagen: Bei Vorhandensein benachbarter Doppelbindungen entsteht stets ein neues „konjugiertes“ System¹⁰). Daß in zahlreichen Fällen die Anlagerung in 1.2-Stellung verläuft, ist einfach auf das Vorhandensein von Molekülen zurückzuführen, in denen nicht konjugierte Systeme, sondern ihre elektronen-isomeren Formen mit freien Valenzen in 1.2-Stellung, die R-Chromophore, ausgebildet sind.

Diese Feststellung ist nicht auf homöopolare Verbindungen beschränkt, sondern gilt auch für Ionen. Dies ist insofern besonders bemerkenswert, weil in letzteren das Vorhandensein konjugierter Systeme durch chemische Reaktionen nicht nachweisbar und infolgedessen kaum jemals ernsthaft diskutiert worden ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß durch die Feststellung der die Absorption bedingenden Atomkomplexe und ihrer optischen Gesetzmäßigkeiten möglich geworden ist, auch an die Frage heranzugehen, warum diese Atom-Komplexe Licht-Absorption bedingen, und warum gewisse Veränderungen derselben bestimmte Absorptions-Veränderungen hervorrufen, d. h. an die Frage nach der Elektronen-Konfiguration dieser Atom-Komplexe, der Radikale und konjugierten Systeme. Dies soll an anderer Stelle näher ausgeführt werden.

187. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution (IV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 4. April 1932.)

Kürzlich hat W. Dilthey¹⁾ zu der von mir²⁾ entwickelten Theorie der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution Stellung genommen, jedoch ist die nur wenige und untergeordnete Punkte betreffende Kritik nicht aufrecht zu erhalten.

W. Dilthey ist zwar mit mir der Ansicht, daß die Farbe des Chinons und der chinoiden Salze verschiedene Ursachen besitzt, meint aber, daß es von meiner Seite inkonsequent sei, alsdann die chinoide Schreibweise beizubehalten, nur um zu einem konjugierten System zu kommen. Aus meinen Ausführungen geht jedoch eindeutig hervor, daß ich nicht, „um zu einem konjugierten System zu kommen“, die chinoide Schreibweise bei-

¹⁰) Diese Feststellung kann zwar als eine Bestätigung der Hypothese von J. Thiele angesehen werden, doch sind die konjugierten Systeme im Gegensatz zu J. Thiele nicht in allen Molekülen einer Verbindung, sondern nur in einem Teil derselben ausgebildet. Die von J. Thiele gegebene, formell zu wertende Erklärung für die Entstehung dieser konjugierten Systeme, die Partialvalenzen-Hypothese, entspricht hingegen keineswegs den wirklichen Verhältnissen. Über den Bindungszustand innerhalb dieser Systeme wird später berichtet werden.

¹⁾ W. Dilthey, B. **64**, 1280 [1931].

²⁾ A. Burawoy, B. **63**, 3155 [1930], **64**, 462 [1931].

behalten habe. Vielmehr führt die Feststellung, daß die Licht-Absorption auf konjugierte Systeme zurückzuführen ist, in vielen (keineswegs allen) Fällen, z. B. bei den farbigen Triaryl-methyl-Ionen, zu der sog. chinoiden Formulierung, da nur diese diesen Tatsachen gerecht wird. Wenn W. Dilthey sich etwa an der Bezeichnung „chinoid“ für ein System $=\langle \text{---} \rangle =$ stoßen sollte, so sei bemerkt, daß diese Bezeichnung sich eingebürgert hat und auch kein Grund vorhanden ist, dieselbe aufzugeben³⁾.

W. Dilthey meint weiterhin: „Der Nachteil der von Decker erstmalig eingeführten En-Onium-Konjugation besteht in dem Zwang z. B. in Xanthenium-Salzen positive Ladungen auf negativen Atomen zu lokalisieren, der bei Burawoy im Satz gipfelt: „Positiv geladene Atome sind die negativen Endatome konjugierter Systeme im Kation“.

Demgegenüber sei bemerkt: Meine Ausführungen enthalten keine gefühlsmäßigen Abwägungen von Vorteilen oder Nachteilen. Vielmehr ist durch die stärker bathochrome Wirkung einer O. R-Gruppe gegenüber einer NR₂ Gruppe in Kationen bewiesen, daß in Ionen diese positiven Gruppen das Elektron an das Anion abgeben und alsdann die Eigenschaften von negativen auxochromen Atomen besitzen⁴⁾. Gerade diese theoretisch vorausgesehene neue Tatsache ist eine der wichtigsten Feststellungen meiner Untersuchungen.

Weiterhin folgert W. Dilthey im Anschluß an obiges Zitat: „So kommt es, daß dem Kohlenstoff in organischen Farbstoffen bei der Licht-Absorption überhaupt keine Rolle mehr zukommt, dabei existieren zahlreiche farbige, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Körper polarer und unpolarer Natur, und dabei haben wir in dem nur aus Kohlenstoff bestehenden Graphit die tiefste Farbe überhaupt!“

Es ist vollkommen unverständlich, wie W. Dilthey aus einer Theorie, nach der die Licht-Absorption auf Radikale z. B. Triphenyl-methyl und konjugierte Systeme z. B. im Butadien und im Triphenyl-methyl-Ion zurückzuführen ist, folgert, die C-Atome sollen danach keine Rolle für die Absorption spielen.

W. Dilthey schreibt alsdann: „Bei der konsequenten Durchführung der En-Onium-Konjugation hat Burawoy auch die *aci*-Salze der Nitro-methane behandelt und sich damit unseres Erachtens selbst widerlegt. Hier ist nämlich das konjugierte System nur unter Annahme der Nitronsäure-Formel möglich, die aber nach den Ergebnissen von Kuhn⁵⁾ unhaltbar geworden ist“.

Bei einer objektiven Beurteilung stehen sich hier höchstens zwei zu widersprechenden Ergebnissen führende Beobachtungen gegenüber, über deren Berechtigung nur weitere Untersuchungen entscheiden können. Während aber meines Erachtens die Zurückführung der Licht-Absorption zahlreicher Nitro-methan-Salze auf die in diesen ausgebildeten konjugierten Systeme durch meine Untersuchungen einwandfrei erwiesen sein dürfte, sind die sehr überraschenden Ergebnisse von R. Kuhn solange mit Vorsicht zu behandeln, bis das von ihm untersuchte, optisch aktive *aci*-2-Nitro-butan-Natrium rein isoliert ist, also die Stärke der gefundenen Drehung dieses

³⁾ s. hierzu auch A. Burawoy, B. 64, 1644 [1931], welche Arbeit sich mit der Mitteilgung von W. Dilthey gekreuzt hat.

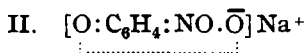
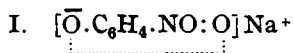
⁴⁾ s. hierzu A. Burawoy, B. 64, 465 [1931] und voranstehende Arbeit.

⁵⁾ R. Kuhn u. H. Albrecht, B. 60, 1297 [1927]; s. a. R. L. Shriner u. J. H. Young, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3332 [1930].

Salzes reproduziert werden kann. Auf keinen Fall kann aber aus diesen Befunden von R. Kuhn eine Widerlegung meiner Feststellungen gefolgert werden.

Schließlich ist die Nicht-existenz von *m*-Malachitgrün und *m*-Krystallviolett von mir nicht als Beweis für die chinoid Formulierung der basischen Triphenyl-methan-Salze angeführt worden, wie dies W. Dilthey darstellt. Vielmehr habe ich, nachdem die chinoid Struktur dieser Farbsalze auf anderem Wege nachgewiesen war, bemerkt, daß auch diese Tatsache in Übereinstimmung mit diesem Befund steht; denn der auch von W. Dilthey gemachte Einwand, daß auch *o*-Malachitgrün und *o*-Krystallviolett nicht existieren, obwohl hier chinoid Formen möglich sind, habe ich bereits vorausgesehen. Allerdings ist auch dieser Einwand insofern nicht zwingend, als von A. v. Baeyer⁶⁾ solche unbeständigen Salze vorübergehend in Lösung nachgewiesen sind. Die Unbeständigkeit der *o*-chinoiden Salze ist einfach darauf zurückzuführen, daß bei den Triaryl-methyl-Salzen die basizitäts-erhöhende Wirkung positiver Gruppen in *o*-Stellung nach den Feststellungen von A. v. Baeyer und V. Villiger⁷⁾ sehr gering ist. Infolgedessen werden die gegenüber dem sich bildenden Triaryl-methyl-System stärker basischen Aminogruppen bestrebt sein, ähnlich wie in *m*-Stellung substituierte Gruppen das Säure-Molekül unter Bildung farbloser Carbinol-Salze anzulagern.

Unverständlich ist der Einwand von W. Dilthey, daß wir bei den Salzen der Nitro-phenole jedoch auch in der *m*-Reihe farbige Salze haben; denn von mir ist sogar dem Salz des *p*-Nitro-phenols eine nicht-chinoid Formel (I) zuerteilt worden⁸⁾, wobei ich allerdings an anderer Stelle⁹⁾ darauf hinwies, daß nicht entschieden werden könne, ob das *p*-Nitro-phenolat-Ion die Formel (I) oder (II) besitzt. Wesentlich sollte hierbei für die Licht-Absorption das beiden Formulierungen gemeinsame konjugierte System sein.



Die Einwände von W. Dilthey, die nur Einzelheiten der Theorie betreffen, sind nicht aufrecht zu erhalten. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen bleiben hiervon vollkommen unberührt. Bedauerlich ist, daß W. Dilthey die meinen Ergebnissen stets zugrunde liegende Beweisführung vollkommen ignoriert hat.

⁶⁾ A. v. Baeyer, A. **354**, 152 [1907].

⁷⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 3013 [1902].

⁸⁾ A. Burawoy, B. **64**, 483 [1931].

⁹⁾ A. Burawoy, B. **64**, 490 [1931].