

bei 86° und hat $d_4^{14} = 0.8510$. Das Produkt zeigte die gewöhnlichen Aldehyd-Reaktionen und oxydierte sich äußerst leicht an der Luft.

0.1084 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.1115 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.85, H 11.77. Gef. C 77.00, H 11.51.

5) Einwirkung von Magnesium auf *n*-Caprylaldehyd.

Ein Gemisch von 30 g *n*-Caprylaldehyd, 30 g Toluol, 1 g Magnesium-Spänen und 1 Krystall Jod wurde 4.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden erhalten: 11 g unverändert gebliebener Caprylaldehyd und 10 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₅ 148–149°; $d_{20}^{20} = 0.8483$, $n_D^{20} = 1.4612$.

0.1231 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.1416 g H₂O.

C₁₆H₃₀O. Ber. C 80.59, H 12.69. Gef. C 80.78, H 12.87.

Mol.-Gew.-Bestimmung (in Benzol) ergab 229.2; ber. für C₁₆H₃₀O 238.2.

Beim Aufbewahren wird das Produkt sehr rasch oxydiert, dabei steigen seine Dichte, sowie der Brechungsindex und O-Gehalt merklich. Das Öl zeigte die gewöhnlichen Aldehyd-Reaktionen und gab ein öliges Semicarbazon. Die entsprechende Säure konnte aber durch Oxydation mit Hilfe von Ag₂O nicht erhalten werden¹²⁾. Trotzdem darf man wohl schließen, daß unser Produkt der Dicaprylaldehyd (α -*n*-Hexyl- β -*n*-heptyl-acrolein), C₇H₁₅.CH: C(C₆H₁₃).COH, ist.

6) Einwirkung von Aluminium auf *n*-Caprylaldehyd.

Die Umsetzung zwischen 20 g *n*-Caprylaldehyd mit 2 g angätzten Aluminium-Spänen geht in Gegenwart von 20 g Toluol beim Kochen des Gemisches sehr energisch vor sich. Aus dem Reaktionsprodukt wurden 6.6 g des soeben beschriebenen Dicaprylaldehyds erhalten.

300. A. Hantzsch und A. Burawoy: Zur Konstitution der Triarylmethyl-Verbindungen.

(Eingegangen am 26. August 1933.)

In einer soeben erschienenen Mitteilung¹⁾ will P. Petrenko-Kritschenko die längst allgemein aufgegebene Rosenstiehlische ester-artige Auffassung und Formulierung der Triphenyl-methan-Farbstoffe X.CAr₃ als richtig nachgewiesen haben. Dieser Versuch scheitert aber bereits an der Tatsache, daß diese Verbindungen bekanntlich Salze, nicht Ester sind. Es könnte daher vielleicht überflüssig erscheinen, auf obige Ausführungen näher einzugehen, wenn sie nicht auch verschiedene unhaltbare Einwände gegen die vor uns²⁾ vertretene Auffassung dieser Verbindungen als „konjugiert-chinoide“ Salze enthalten würden, deren Absorption nach

¹²⁾ Perkin, B. **16**, 211 [1883], hat ebenfalls gefunden, daß der Diönanthaldehyd, C₁₄H₂₆O, bei der Einwirkung von Ag₂O vollkommen zersetzt wird.

¹⁾ P. Petrenko-Kritschenko, B. **66**, 1049 [1933].

²⁾ A. Hantzsch, B. **52**, 509 [1919]; A. Burawoy, B. **64**, 1635 [1931]; s. auch die ähnlichen Ansichten von I. Lifschitz, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 654 [1924]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 1 [1925]; E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928].

den Untersuchungen des einen von uns auf konjugierte Systeme zurückzuführen ist.

Wie früher eingehend³⁾ begründet worden ist, sind die farblosen und farbigen Triphenyl-methan-Derivate als „Valenz-Isomere“ aufzufassen. Erstere sind danach ester-artige Verbindungen mit nicht-ionogener Bindung des Säurerestes (I), letztere echte Salze mit ionogener Bindung des Säurerestes (II), deren Farbe dem Kation zukommt. Es ist nicht einzusehen, warum nach Petrenko-Kritschenko diese Auffassung deshalb unbegründet sein soll, weil ein und dieselbe Verbindung nach unseren früheren Feststellungen im festen Zustand in beiden Formen bisher nicht erhalten worden ist.



In Lösung lassen sich bekanntlich beide Formen einer solchen Verbindung, allerdings im solvatisierten Zustand, leicht nachweisen. Auch ist es durchaus möglich, daß die festen farbigen Formen nicht einheitliche echte Salze sind, sondern Gleichgewichte mit farblosen ester-artigen Formen darstellen. Alsdann wäre der Nachweis derselben Verbindung in beiden Formen von vorn herein unmöglich.

Wenden wir uns nunmehr der Frage der Konstitution der farbigen Kationen zu, so stehen sich 2 prinzipiell verschiedene Auffassungen gegenüber⁴⁾. Nach der einen, die in den sog. Carbonium- bzw. Carbenium-Formeln (z. B. III) zum Ausdruck kommt, besitzen die Peripheriereste innerhalb jedes Kations gleiche Funktionen, nach der anderen Auffassung, der die sog. chinoiden Formeln zugrunde liegen, dagegen verschiedene Funktionen.

Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten bringen die optischen Erscheinungen. Der eine von uns⁵⁾ hat als erster die Bedeutung der Tatsache erkannt, daß das *p*-Dimethylamino-triphenyl-carbonium-Salz orange, Malachitgrün blaugrün, dagegen Krystallviolett trotz der neu eingeführten Dimethylaminogruppe nur blauviolett ist, also bei kürzeren Wellenlängen absorbiert. Danach sind nur die beiden ersten Aminogruppen für das Auftreten der tiefen Farbe, bzw. der langwelligen Absorptionsbande, wesentlich, wogegen die dritte Aminogruppe nur untergeordnete Bedeutung besitzt. Die Erscheinung, daß nur 2 Gruppen bzw. Atome für das Auftreten der Absorption wesentlich sind, ist auch bei verschiedenen anderen Stoffen, z. B. verschiedenen Nitroverbindungen, beobachtet und hervorgehoben worden⁶⁾.

Diese grundlegenden Beobachtungen sind durch den anderen von uns⁷⁾ durch eine große Anzahl neuer Beispiele vermehrt und durch Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution organischer Verbindungen erklärt worden. Nach dessen Theorie, die nicht einzelne Teilgebiete oder Erscheinungen, sondern alle bekannten Verbindungsgruppen und Erscheinungen berücksichtigt und infolgedessen nur allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten enthält, ist die Licht-Absorption organischer Verbindungen, wenn man von den hier nicht interessierenden Radikal-Chromophoren (R-Chromophoren) absieht, auf konjugierte Systeme

³⁾ A. Hantzsch, B. **54**, 2573 [1921]; A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **63**, 1181 [1930], **64**, 1622 [1931]. ⁴⁾ Einzelheiten siehe A. Burawoy, B. **64**, 1635 [1931]

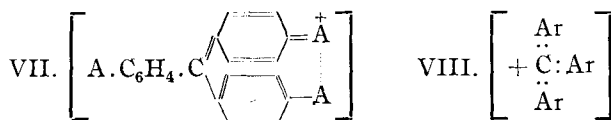
⁵⁾ A. Hantzsch u. F. Hein, B. **52**, 493 [1919].

⁶⁾ A. Hantzsch, B. **52**, 509 [1919].

⁷⁾ A. Burawoy, B. **63**, 3155 [1930], **64**, 462 [1931], **65**, 941 [1932], **66**, 228 [1933]

Die zweiten positiven Gruppen wirken in der Reihe $OR < NR_2$ stark zunehmend bathochrom. Ihre Atome O und N sind positive auxochrome Atome. So wird das Banden-Maximum der monosubstituierten Triphenylmethyl-Ionen (V) durch Einführung der zweiten positiven Gruppen (VI) bei der Substitution durch die Dimethylaminogruppe (V und VI, $A = NR_2$) sehr stark, von 2200 nach 1613, bei der durch die Methoxylgruppe (V und VI, $A = OR$) wesentlich schwächer, nur von 2120 nach 2000, verschoben.

Die dritten positiven Gruppen befinden sich gemäß Formel VII ($A = NR_2, OR, SR$) in Verzweigungen der chromophoren konjugierten Systeme^{9a}). Deshalb wirken sie nicht bathochrom, sondern schwach hypsochrom. Alle drei positiven Gruppen, und damit die drei Peripheriereste, besitzen danach verschiedene Funktionen. An anderer Stelle¹⁰) ist bereits gezeigt worden, daß alle bisherigen Versuche, diese Erscheinungen durch „Carbonium-Theorien“ zu erklären oder mit diesen Auffassungen in Übereinstimmung zu bringen, unhaltbar sind.



Die unbegründete Behauptung von P. Petrenko-Kritschenko, das verschiedene Verhalten der positiven Gruppen in mono-, di- und trisubstituierten Derivaten beruhe darauf, daß „der gegenseitige Einfluß dieser Gruppen sich in verschiedenen Verbindungen verschieden auswirkt“, ist unseres Erachtens weder „logisch richtig“, noch ist sie eine „Erklärung“ für dieses verschiedene Verhalten. Warum das Maximum des *p*-Dimethylamino-triphenylmethyl-Ions bei kürzeren Wellen (größeren Schwingungszahlen) als das des *p*-Methoxy-triphenylmethyl-Ions, dagegen das Maximum des *p, p'*-Tetramethyldiamino-triphenylmethyl-Ions (Malachitgrüns) bei wesentlich längeren Wellen als das des *p, p'*-Dimethoxy-triphenylmethyl-Ions liegt, und warum bei allen trisubstituierten Triarylmethyl-Ionen, sei es bei der Substitution durch eine NR_2 -, OR - oder SR -Gruppe, stets in gleicher Weise die drei positiven Gruppen zusammen einen etwas geringeren bathochromen Effekt hervorbringen als die nur zwei positiven Gruppen in den disubstituierten Ionen, — all das bleibt nach diesem Autor vollkommen unverständlich, während unsere oben begründete Auffassung dies ohne weiteres verständlich macht. Unsere Auffassung bedarf schon deshalb weder einer „Korrektur“, noch ist sie „logisch falsch“, noch beruht die von uns gegebene Formel VII auf einem „Fehler“.

Die Unhaltbarkeit der Ansichten von P. Petrenko-Kritschenko tritt besonders deutlich hervor, wenn man berücksichtigt, daß die bei den Triarylmethyl-Ionen auftretenden Gesetzmäßigkeiten für alle organischen Verbindungen charakteristisch sind.

Nach Petrenko-Kritschenko müßten zufällig stets die ersten positiven Gruppen in einem organischen Kation in der Reihe $NR_2 < OR$ zunehmend bathochrom wirken, *p*-Dimethylamino-triphenylmethyl-Ion bei kürzeren Wellen als *p*-Methoxy-tri-

^{9a}) Nach einer neueren Arbeit von W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 49 [1933], gilt dies auch für die $C_6H_5 \cdot O$ -, $C_6H_5 \cdot S$ -, $C_6H_5 \cdot Se$ -Gruppen ($A = C_6H_5 \cdot O, C_6H_5 \cdot S, C_6H_5 \cdot Se$). ¹⁰) A. Burawoy, B. **64**, 1639 [1931]; s. auch B. **64**, 467 [1931].

phenylmethyl-Ion, Kollidinium-Ion bei kürzeren Wellenlängen als Trimethylpyrylium Ion ihr Maximum haben¹¹⁾. Zufällig sollten positive Gruppen stets dann, wenn sie in Verzweigungen konjugierter Systeme sich befinden, in Bindung an aromatische Substituenten nur eine geringe optische Wirkung ausüben, nur zufällig also alle trisubstituierten Triarylmethyl-Ionen stets bei etwas kürzeren Wellenlängen als die entsprechenden disubstituierten Triarylmethyl-Ionen absorbieren, *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzophenon-anil-Hydrochlorid nicht stärker als *p*-Dimethylamino-benzophenon-anil-Hydrochlorid, *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-anil nicht stärker als *p*-Dimethylamino-benzophenon, *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon nicht stärker als *p*-Methoxy-benzophenon absorbieren¹²⁾. Gesetzmäßigkeiten, die trotz ihrer sehr überraschenden Natur zum größten Teil vorausgesehen und alsdann experimentell bestätigt worden waren, sollen also einer Regellosigkeit weichen. Und das alles nur, um in einigen wenigen Verbindungen eine durch nichts gestützte und ganz unwahrscheinliche Auffassung aufrecht erhalten zu können.

Wiederholt¹³⁾ ist von dem einen von uns darauf hingewiesen worden, daß ein besonders wesentlicher Grund für die bis vor kurzem noch vorhandene Unklarheit der bei dem Absorptionsproblem herrschenden Verhältnisse darin zu suchen ist, daß oft Theorien aufgestellt wurden, die nur einzelnen kleinen Gruppen von Verbindungen einigermaßen gerecht werden oder wenigstens in Übereinstimmung mit diesen gebracht werden konnten, die aber bereits bei verwandten Verbindungen versagten. Und wie berechtigt diese Bemerkungen sind, zeigen wiederum die Ausführungen von P. Petrenko-Kritschenko. Nicht eine Verbindung oder auch eine kleine Verbindungsklasse, sondern sämtliche organischen Verbindungen liegen dagegen der kürzlich dargelegten, auf einer Reihe von allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten aufgebauten Theorie zugrunde, die wohl die umfassendste und gründlichste sein dürfte.

Die Unwahrscheinlichkeit aller „Carbonium-Theorien“ der Triarylmethyl-Ionen geht im übrigen bereits aus folgendem hervor: Die verschiedentlich vertretene Auffassung, daß nicht ein bestimmtes innerhalb des Kations befindliches Atom Sitz der positiven Ladung sei, sondern viele basische Zentren vorhanden seien, bzw. der Gesamtkomplex Träger der Ladung sei, scheidet auf Grund unserer heutigen Kenntnisse aus; denn Kationen entstehen durch die Abgabe eines Elektrons, das unteilbar ist, also nur von einem Atom herrühren kann, während nach obiger Auffassung ein teilbares Elektron angenommen werden müßte¹⁴⁾. Somit bliebe für die „Carbonium-Theorien“ nur die Annahme, daß das Zentral-C-Atom Sitz der positiven Ladung wäre. Nun ist es schon von vorn herein ganz unwahrscheinlich, daß das C-Atom Sitz der Ladung ist und nicht die im Molekül vorhandenen positiven Gruppen. Macht man aber diese unwahrscheinliche, merkwürdigerweise immer wiederkehrende Annahme, so verbleiben dem C-Atom 6 Elektronen, die sämtlich für die Bindung der Peripheriereste verbraucht sind (VIII). Das C-Atom selbst vermag, da es kein einzelnes freies, gelockertes Elektron mehr enthält, nicht Träger der Farbe zu sein¹⁵⁾. Andererseits sind die Peripheriereste durch gewöhnliche Atombindungen mit dem Zentral-C-Atom verbunden, Sie befinden sich infolgedessen in einem den einfachen Benzol-Derivaten (Anilin, Phenol) ähnlichen Zustand und können daher ebenfalls nicht Träger der Farbe (der starken Absorption) sein,

¹¹⁾ s. hierzu A. Burawoy, B. **64**, 466, Tafel 3 [1931], **66**, 228 [1933].

¹²⁾ Näheres s. A. Hantzsch, B. **52**, 509, Tafel IVa, IVb [1919]; A. Burawoy, B. **63**, 3155, Tafel 17, 18 [1930], **64**, 462, Tafel 6 [1931].

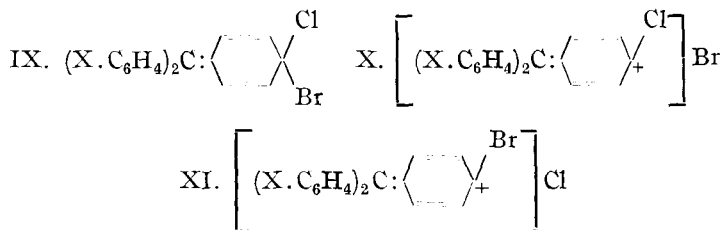
¹³⁾ s. z. B. A. Burawoy, B. **65**, 943 [1932].

¹⁴⁾ s. a. A. Burawoy, B. **64**, 1636 [1931].

¹⁵⁾ Hierauf ist bereits früher von I. Lifschitz, B. **61**, 1484 [1928] hingewiesen worden; s. a. I. Lifschitz, Ztschr. wiss. Photogr. **32**, 131 [1933].

A. v. Baeyers Potenzen-Gesetz, das früher irrtümlicherweise als ein Beweis für die Carbonium-Theorien angesehen wurde, ist kürzlich¹⁶⁾ dahin gedeutet worden, daß in jedem Kation nur ein einzelnes Atom positiv geladen ist, daß aber die Zahl und Stärke der vorhandenen basischen Stellen die Möglichkeit (Wahrscheinlichkeit) für die Abgabe eines Elektrons, d. h. das Gleichgewicht zwischen ionisierten und nicht ionisierten Molekülen, bestimmt. Der positive Charakter der Triarylmethylreste sagt danach nur etwas über die Zahl der sich bildenden Ionen, aber nichts über die Konstitution jedes einzelnen farbigen Kations aus. Warum diese Auffassung nach Petrenko-Kritschenko eine kompliziertere Abhängigkeit der Basizität erfordern sollte, ist nicht einzusehen.

Gegenüber dem Hinweis¹⁷⁾, daß durch einige ältere Einwände von A. v. Baeyer¹⁸⁾ gegen die chinoid Formulierung der Triaryl-methyl-Salze nur die älteren chinoiden Formeln (z. B. IX), jedoch keineswegs die neuen salzartigen (z. B. X) widerlegt würden, meint Petrenko-Kritschenko irrtümlicherweise, daß Formel X auch in der Form XI geschrieben werden könnte. Die Formeln X und XI sind aber selbstverständlich die zweier



verschiedener, keineswegs ein und derselben Verbindung, wie wohl nicht näher auseinandergesetzt zu werden braucht. Dementsprechend fallen die hieraus gezogenen Folgerungen weg.

In kurzer Zusammenfassung: Die von Petrenko-Kritschenko gegen uns gerichteten vermeintlichen „Korrekturen“ und „logisch falschen“ Behauptungen sind hiermit als gegenstandslos erledigt. Die gegen die Ergebnisse unserer früheren Arbeiten erhobenen Einwände sind nicht aufrecht zu erhalten. Es existieren farblose, ester-artige Triaryl-methylverbindungen und farbige Triaryl-methylsalze. In ersteren ist der Säurerest nicht-ionogen, in letzteren ionogen gebunden. Die farbigen Triaryl-methyl-Ionen sind chinoid konstituiert, d. h. in ihnen sind konjugierte Systeme ausgebildet, auf welche die tiefe Farbe hervorrufenden Banden zurückzuführen sind. Alle „Carbonium-Theorien“, d. h. alle Theorien, nach denen die Peripheriereste der Triaryl-methyl-Ionen in jedem einzelnen Ion gleiche Funktionen besitzen sollen, vermögen weder die Farbe an und für sich, noch die Gesetzmäßigkeiten der Absorption zu erklären und sind daher abzulehnen, zumal ihnen die von vorn herein unwahrscheinliche Annahme zugrunde liegt, daß ein C-Atom und nicht eine vorhandene positive Gruppe Sitz der Ladung sein sollte.

¹⁶⁾ A. Burawoy, B. **64**, 1637 [1931].

¹⁷⁾ A. Burawoy, B. **64**, 1644 [1931]; s. a. die gleichen Äußerungen von A. Hantzsch, B. **54**, 2603 [1921]; F. Kehrmann, B. **55**, 510 [1922].

¹⁸⁾ A. v. Baeyer, B. **38**, 569 [1905], **40**, 3083 [1907].

Bemerkung von A. Burawoy: In zwei Abhandlungen hat sich W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 61 [1933], B. **66**, 825 [1933], erneut gegen meine Arbeiten gewendet. Doch sind sie für die Streitfrage sachlich ohne jede Bedeutung. Die Art dieser wiederholten Ausführungen zwingt mich jedoch zu der Bemerkung, daß ich in Zukunft auf seine polemischen Arbeiten nicht mehr eingehen werde. Die Ausführungen meiner Arbeiten, auch meiner Kritik an der Theorie von W. Dilthey, halte ich in vollem Umfange aufrecht.

Bemerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Mitteilung, Ztschr. wiss. Photogr. **32**, 131 [1933], schreibt I. Lifschitz: „Auf die Spekulationen A. Burawoys kann hier nicht eingegangen werden, sie enthalten neben viel Richtigem, aber nicht Neuem, eine Reihe von sicher unhaltbaren Annahmen und Behauptungen. Schon die Zuordnung von Banden zu bestimmten Chromophor-Arten auf Grund ihrer „Persistenz“ ist unbedingt abzulehnen.“ Diese Behauptung bedarf unzweifelhaft einer Begründung. Demgegenüber sei unter Hinweis auf meine früheren Arbeiten wiederholt hervorgehoben: Soweit diese das Problem der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution betreffen, enthalten sie im Gegensatz zu den meisten bisherigen Theorien keine Spekulationen, sondern eine große Anzahl zum großen Teil erstmalig erkannter, allgemeingültiger Gesetzmäßigkeiten, die zwangsläufig zur Zurückführung der Licht-Absorption auf zwei Chromophor-Typen führen. So enthalten sie auch in ihren wichtigen Punkten keine Ansichten und Behauptungen, sondern eingehend begründete, experimentell gesicherte Feststellungen.

Die erstmalig erkannte Verschiedenheit zweier Banden-Typen (R- und K-Banden) ist nicht nur aus ihrem großen Persistenz-Unterschied gefolgert worden, sondern vor allem durch ihr vollkommen verschiedenes Verhalten bei der Einführung von positiven Gruppen (NR₂, OR, SR), bei der Addition von Säure-Molekülen, gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln (entgegengesetzte Solvatochemie) u. a. eindeutig nachgewiesen worden, wobei es sich stets um neue, zum größten Teil sogar im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen stehende Feststellungen handelt. Auf die sonstigen Ausführungen von I. Lifschitz wird noch einzugehen sein.

Berichtigungen.

Jahrg. **66** [1933], Heft 7, S. 1020, Fußnote²⁾ ließ „A“ statt „Arch. Pharmaz.“.
Jahrg. **66** [1933], Heft 8, S. 1049, 164 mm v. o. lies „WF₆ farblos“ statt „WF₆ grün“.
