

571. **F. Kehrmann und F. Wentzel: Ueber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Constitution des sogenannten Triphenylmethyls.**

(Eingegangen am 11. November 1901.)

Als die Aufsehen erregende Mittheilung Gomberg's¹⁾ über Triphenylmethyl, einen Fall von dreiwertigem Kohlenstoff, erschien, hielten wir es für angezeigt, der noch immer umstrittenen Frage nach der Constitution der Triphenylmethan-Farbstoffe experimentell näher zu treten. Es schien ja nicht ausgeschlossen, dass die merkwürdigen Beobachtungen des amerikanischen Forschers geeignet waren, auch über diese Frage neues Licht zu verbreiten.

Gleich im Beginn dieser Untersuchungen (am Anfange des Wintersemesters 1900/1901) sind wir auf Erscheinungen gestossen, welche derartig auffallend waren, dass sie auf die Richtung der Fortführung unserer Arbeit bestimmend wirken mussten. Als wir nach den Angaben Gomberg's²⁾ dargestelltes, reines, trockenes, centimeterdicke Krystalle bildendes Triphenylmethylchlorid mit kalter, englischer Schwefelsäure übergossen, löste es sich darin gerade wie Kochsalz unter Entwicklung von Salzsäuregas zu einer goldgelben Flüssigkeit. Diese Lösung kann mit ziemlich viel Wasser verdünnt werden, ohne dass Entfärbung oder dauernde Bildung eines Niederschlags erfolgt. Schliesslich tritt indessen ein Punkt ein, wo zwar die gelbe Farbe der Lösung noch bestehen bleibt, aber Letztere sich gleichzeitig durch Ausscheidung eines weissen Niederschlags trübt. Setzt man nun noch mehr Wasser zu, so entfärbt sich die Lösung zuletzt vollständig. Die Ausscheidung erwies sich als reines Triphenylcarbinol. Wir hatten diese Beobachtung schon gemacht, als Norris und Sanders³⁾ dieselbe ebenfalls mittheilten.

Auch ohne Anwendung concentrirter Schwefelsäure kann man eine gelb gefärbte Auflösung von Triphenylcarbinol oder Triphenylchloromethan herstellen. Versetzt man eine ätherische Lösung des Carbinols mit etwas rauchender Salzsäure, so färbt sich dieselbe momentan gelb; die Farbe verschwindet aber bald, und das Carbinol zeigt sich in Chlorid umgewandelt. Weit beständiger wird die Erscheinung, wenn man eine Eisessiglösung des Carbinols oder auch des Chlorids mit rauchender Salzsäure versetzt. Die Lösung behält stundenlang eine orangegelbe Farbe. Wie ist nun diese Erscheinung zu erklären? Wir dachten zunächst an die Bildung eines gelbgefärbten Additionsproductes von Schwefelsäure resp. Salzsäure an das Carbinol. Ein solches konnte vielleicht die Muttersubstanz der Tri-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3150 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3144 [1900].

³⁾ Am. chem. Journ. 25, 54 [1901].

phenylmethan-Farbstoffe sein. Dafür schien der Umstand zu sprechen, dass es Baeyer und Löhrl¹⁾ nicht gelungen war, die von ihnen dargestellten Salze des Monaminotriphenylcarbinols wasserfrei zu erhalten, und dass, wie uns eine Durchsicht der diesbezüglichen Literatur zeigte, die Existenzfähigkeit wasserfreier Farbsalze der Triphenylmethan-Reihe überhaupt zweifelhaft war. Wir fassten daher den Plan, zunächst diese Frage durch ein analytisches Studium der Salze des *p*-Fuchsin zur Entscheidung zu bringen. Zu diesem Zweck stellten wir uns zuerst ganz reines, in grossen, metallgrünen Tafeln krystallisiertes, vollkommen einheitliches Chlorid und aus diesem das Bichromat dar. Unsere Analysen beider, bei verschiedenen Temperaturen von 100 — 160° getrockneten Präparate lassen keinen Zweifel, dass dieselben wasserfrei waren, demnach sich sicher nicht von dem Carbinol ableiten.

Das Bichromat wird bei 100° constant und verliert bis 150° nicht merklich an Gewicht. Bei noch höherer Temperatur beginnt eine theilweise Zersetzung, was sich durch Gewichtsabnahme und dadurch bemerklich macht, dass das Präparat sich nicht mehr rückstandslos in siedendem Wasser löst. Zur Analyse wurde es bei 140° getrocknet.

Ber. (C ₁₉ H ₁₈ N ₃) ₂ Cr ₂ O ₇ .		Gefunden			
C	57.53	57.82	57.48	57.51	57.50
H	4.59	5.64	5.52	5.77	—
N	10.63	11.08	10.70	10.70	—
Cr ₂ O ₃	19.20	20.00	19.61	20.01	19.76.

Das Chlorid wird bei 130° constant und nimmt dann bis 160° nicht merklich an Gewicht ab. Zur Analyse wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Wasser gereinigte Proben gepulvert und bei 150° getrocknet.

Ber. C ₁₉ H ₁₈ N ₃ Cl		Gefunden		
C	70.42	69.24	69.70	69.91
H	5.61	5.75	5.81	6.86
N	13.01	12.50	12.39	—
Cl	10.96	11.10	10.58	10.41.

Die Carbinolbase endlich wurde ebenfalls nochmals dargestellt und zur Analyse im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

C₁₉H₁₉N₃O. Ber. C 74.68, H 6.23, N 13.79.

Gef. » 74.95, 74.64, » 6.53, » 13.73, 13.69, 13.26.

Die Resultate beweisen bestimmt, dass die Bildung der Farbsalze aus dem sauerstoffhaltigen, farblosen Carbinol unter Austritt eines Wassermoleküls erfolgt, wie dieses ja bisher angenommen worden ist.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1621 [1890].

Immerhin fällt es auf, dass die für Wasserstoff gefundenen Zahlen durchweg zu hoch sind. Einen Grund hierfür vermögen wir nicht anzugeben.

Das nachstehend beschriebene Verhalten der Lösung des Parafuchsins in englischer Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser spricht gegen die Annahme, dass die gelben Lösungen des Triphenylcarbinols sowohl, wie die gleich gefärbten der Salze des Parafuchsins und analoger Farbsalze in concentrirten Säuren, die chromophore Gruppe der einsäurigen Salze dieser Farbstoffe enthalten. Chemisch reines Parafuchsinchlorid löst sich in kalter englischer Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäuregas zu einer goldgelben Flüssigkeit, genau wie Triphenylchlormethan. Verdünnt man unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung, zuerst mit Eis und dann mit Wasser, so wird die Lösung immer heller gelb und schliesslich vollkommen farblos. Es tritt also unter diesen Umständen keine Farbstoff-Bildung ein. Erwärmt man zum Sieden, so wird die Lösung violett, entfärbt sich jedoch vollständig beim Erkalten. Erst, wenn die freie Säure durch Ammoniumcarbonat abgestumpft worden ist, wird die Lösung fuchsinroth und behält diese Farbe dauernd bei. Ueberschüssiges Ammoniumcarbonat bewirkt, wie dies ja bekannt ist, von Neuem langsame Entfärbung unter Bildung der farblosen Carbinol-Base. Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich genügend deutlich nur in ziemlich verdünnten Lösungen beobachten. Der Vorgang beim Verdünnen der schwefelsauren Parafuchsin-Lösung mit Wasser ist in den beiden ersten Phasen (1. gelbe Lösung, 2. farblose Lösung), offenbar vollkommen analog demjenigen, welcher sich beim Verdünnen der schwefelsauren Triphenylcarbinol-Lösung abspielt. Im ersteren Falle tritt erst dann Bildung des Fuchsinchromophors ein, wenn die freie Säure theilweise abgestumpft und dadurch die Amido-Gruppen in Freiheit gesetzt werden. Die chromophore Atom-Gruppe des Fuchsins und ähnlicher Farbstoffe ist demnach anscheinend nicht identisch mit der chromophoren Gruppe, welche die gelbe Farbe der schwefelsauren Fuchsin- resp. Triphenylcarbinol-Lösungen bedingt. Die Frage nach der Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe müsste demnach einstweilen von der nach der Constitution der gelben Carbinol-Verbindungen getrennt werden.

Als unsere Untersuchung bis zu diesem Punkte vorgeschritten war, kam uns die erste Mittheilung von Norris und Sanders ¹⁾ zu Gesicht, in welcher diese Forscher eine bernsteingelb gefärbte Aluminiumchlorid-Doppelverbindung des Triphenylchlormethans beschreiben, welche sie nach der Formel $\text{AlCl}_3 + 1$ Triphenylchlormethan zusammengesetzt fanden. Da der von ihnen gefundene Gehalt an Triphenylcarbinol

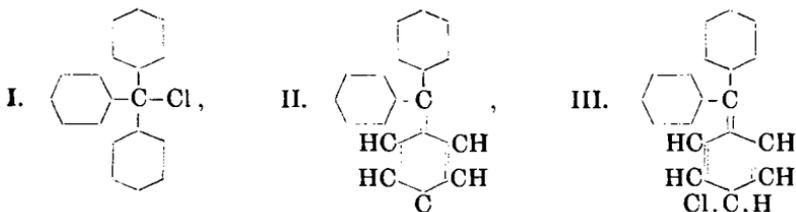
¹⁾ Am. chem. Journ. 25, 54 [1901].

4 pCt. niedriger war als der nach der Formel berechnete, so schien es uns denkbar, dass sich die Verbindung vom Carbinol ableite, und etwa $\text{AlCl}_3, \text{HCl} + \text{Carbinol} + \text{HCl}$ zu schreiben sei. Da die Aluminiumverbindung schwer zu reinigen ist, so haben wir nach anderen Doppelsalzen gesucht und bald gefunden, dass sich Triphenylchlor-methan mit den meisten Metallchloriden zu zum Theil prächtig krystallisirenden Doppelsalzen vereinigt. Deren Darstellung kann meistens nach dem Recept von Norris und Sanders durch Fällen der gemischten Nitrobenzol-Lösungen beider Chloride mit Schwefelkohlenstoff geschehen. Eine prächtig krystallisirende Zinntetrachlorid-Verbindung haben wir analysirt und die Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 + 1$ Triphenylchlor-methan gefunden.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Cl} + \text{SnCl}_4$. Ber. Carbinol 48.28, Sn 21.91, Cl 32.96.
Gef. » 48.06, » 21.88, » 33.37.

Ganz kürzlich hat auch Gomberg ¹⁾ die Existenz derartiger Doppelsalze beobachtet. Dieselben sind sämmtlich orange-gelb gefärbt und werden durch Wasser sofort zersetzt. Da deren Farbe nicht durch das darin enthaltene farblose Metallchlorid bedingt sein kann, so muss in denselben die gelbe salzartige Form des Triphenylchlor-methans angenommen werden. Die Salze sind sicher frei von Sauerstoff, wie dieses bereits Norris und Sanders für die Aluminium-Verbindung gefunden hatten.

Man wird nach Vorstehendem annehmen müssen, dass Triphenylchlor-methan und ähnliche Körper in zwei vielleicht desmotropen Formen existiren können, einer farblosen und einer gelb gefärbten. Die farblose Form entspricht nun zweifelsohne der bisher für Triphenylchlor-methan angenommenen Structurformel (Formel I):



Die Frage nach der Constitution der gelben Form ist nun unserer Ansicht nach, Dank der zweiten Arbeit von Norris und Sanders ²⁾, ebenfalls als gelöst zu betrachten. Dieselben fassen das Gomberg'sche Triphenylmethyl als Diphenylphenylenmethan auf und geben demselben die ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom aufweisende chinoide Formel (II), welche mit dem gesammten Verhalten des Kohlenwasserstoffs im besten Einklange ist. Wir halten die

¹⁾ Diese Berichte 34, 2727 [1901]. ²⁾ Am. chem. Journ. 25, 117 [1901].

Formel von Norris und Sanders für die richtige, und auch die neueste Veröffentlichung Gomberg's¹⁾ hat uns in dieser Meinung lediglich bestärkt. Auf Grund dieser Formel gelangt man ohne Weiteres zum Verständniss der Constitution des gelben Triphenylchlormethans. Dieses entsteht aus dem gelben chinoiden Kohlenwasserstoff durch Anlagerung von Salzsäure an das zweiwerthige Kohlenstoffatom, welches dadurch vierwerthig wird, genau wie ternäre Stickstoffatome durch Säureaufnahme fünfwerthig werden. Das gelbe Triphenylchlormethan entspricht also der Formel III und das zweiwerthige Kohlenstoffatom hat basischen Charakter.

Es erhebt sich nun von Neuem die Frage, ob vielleicht die gelbe chinoiden Form des Triphenylchlormethans die Stammsubstanz der Triphenylmethan-Farbstoffe ist. Diese Frage rechtfertigt sich ferner durch den Umstand, dass die bisher allgemein angenommene E. Fischer'sche Constitutionsformel nicht mehr völlig befriedigt und einer weiteren Entwicklung bedarf.

Leider sind wir äusserer Umstände halber nicht in der Lage, diese Untersuchung experimentell weiter zu führen. Da zur Zeit eine Anzahl Forscher, wie Gomberg, Norris, Sanders, Herzig u. A. auf diesem Gebiete thätig sind, so dürfen wir von der nächsten Zukunft wichtige Aufschlüsse erwarten und haben uns daher beschränkt, das von uns gesammelte Material zur Discussion zu stellen.

Genf, 7. November 1901. Universitätslaboratorium.

572. J. T. Hewitt: Zur Kenntniss der Oxoniumsalze.

(Eingegangen am 12. November 1901.)

Im letzten Hefte dieser Berichte beschreibt A. Werner²⁾ die Darstellung und Eigenschaften verschiedener Carboxoniumsalze. Vom theoretischen Standpunkte ausgehend, habe ich schon die Existenz solcher Verbindungen vorausgesehen³⁾ und mich seitdem mit der Darstellung derselben beschäftigt. Inzwischen bin ich von Hrn. Werner überholt worden, die von ihm gewonnenen Resultate bilden eine willkommene Stütze meiner Theorie. Die von mir aufgestellte Theorie möchte ich hier nur kurz erwähnen, um mir die Ausarbeitung schon begonnener Arbeiten zu wahren.

Ich habe in der genannten Mittheilung angedeutet, dass die Fluorescenz organischer Verbindungen gewöhnlich an eine gewisse Constitutionsart gebunden ist. Eine fluorescirende Substanz nimmt

¹⁾ Diese Berichte 34, 2726 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 1 [1901].