

391. M. Gomberg: Ueber Triphenylmethyl. Ein Beitrag zur Kenntniss der Carboniumsalze.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Mai 1902¹.)

Die kürzlich in diesen Berichten²) erschienene, sehr wichtige Abhandlung von Baeyer und Villiger veranlasst mich, die von mir in derselben Richtung bereits ausgeführten Versuche schon jetzt zu veröffentlichen. Die Untersuchung befasst sich mit demselben Problem, und die erzielten Resultate stimmen meistens mit denjenigen von Baeyer und Villiger überein.

Molekulargewicht des Triphenylchlormethans.

Bei der Ausführung dieser Arbeit leitete mich die Idee, dass wir es hier mit einer salzartigen Dissociation der Triphenylhalogenmethane in organischen Solventien zu thun haben, und veranlasste mich schon vor mehr als einem Jahre, eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylchlormethans auszuführen. Da das Chlorid bereits bei Zimmertemperatur in Benzollösung äusserst reactionsfähig ist, so habe ich die Molekulargewichtsbestimmungen in diesem Lösungsmittel mittels der kryoskopischen Methode ausgeführt. (C für Benzol = 49).

Lösungsmittel	Substanz	Gefrierpunkts- erniedrigung	Mol.-Gewicht	
			Gef.	Ber.
g	g			
20.637	0.5376	0.477	267	278.5
20.637	0.8634	0.777	264	278.5
20.637	1.2350	1.346	256	278.5

Die Resultate gaben, wie ersichtlich ist, keine Andeutung von einer Dissociation des Triphenylchlormethans. Bestimmungen des Molekulargewichtes wurden dann mittels der Siedepunktmethode gemacht. Die dabei erhaltenen Zahlen lassen lediglich auf eine Association und nicht auf eine Dissociation schliessen³). Diese sonderbaren Ergebnisse bedürfen der Bestätigung.

¹) Der Abdruck der Mittheilung hat sich verzögert, weil dem Verfasser das Manuscript nochmals zur Verfügung gestellt wurde, damit er von den Veröffentlichungen A. Baeyer's und V. Villiger's (diese Berichte 35, 1754 [1902]) und F. Ullmann's (diese Berichte 35, 1811) Kenntniss nehmen konnte.

Die Redaction.

²) Diese Berichte 35, 1189 [1902].

³) Die erhaltenen Zahlen waren: 439, 419, 363, 326, 303, 290; bei einem zweiten Versuche: 375, 380, 373, 360.

Die Bildung der Perhaloide.

Obgleich die oben angeführten Ergebnisse keine Andeutung einer ionenartigen Dissociation des Triphenylchlormethans lieferten, so zeigt dieser Körper doch eine Reihe von Eigenschaften, die für seinen salzartigen Charakter in sehr auffallender Weise sprechen. Unter diesen ist in erster Linie die Fähigkeit, Perjodide zu bilden, zu erwähnen.

Bekanntlich sind es in der Regel Salze von Substanzen basischer Natur, die die Eigenschaft besitzen, Perhaloide zu bilden. In sehr ausgesprochener Weise kommt diese Eigenschaft den Stickstoffbasen zu und auch in gewissem Grade den Basen anderer Elemente, die der Stickstoffgruppe angehören. Da ferner alle anderen Substanzen, die Perjodide bilden, Salze von Basen sind, z. B. die Diazoniumsalze¹⁾, Jodoniumsalze²⁾ und die Carboxoniumsalze³⁾, so lässt sich die Tatsache, dass Triphenylbrommethan und Triphenyljodmethan⁴⁾ ebenfalls Perhaloide bilden, kaum anders interpretieren, als durch die Annahme, dass auch diese Substanzen salzartiger Natur sind.

Die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden.

Salze von anorganischen, sowie auch von organischen Basen zeigen meistens die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Die Alkylamine und die sich vom Anilin, Pyridin, Chinolin, Piperidin etc. ableitenden Basen verbinden sich mit Metallsalzen sehr leicht. Ein ähnliches Verhalten zeigen Werner's Carboxoniumsalze⁵⁾. Die Grignard'sche Aetherverbindung des Methylmagnesiumjodids ist, nach Baeyer und Villiger⁶⁾, ein Doppelsalz der Oxoniumbase $(C_2H_5)_2O$. Auch die kürzlich von Kohler⁷⁾ beschriebenen ätherhaltigen Aluminiumchloridverbindungen gehören zu derselben Klasse der Derivate von Oxoniumbasen. Nun habe ich gezeigt⁸⁾, dass die von Norris und Sanders⁹⁾ entdeckte Verbindung von Aluminiumchlorid mit Triphenylchlormethan nur ein Beispiel der ganz allgemeinen Eigenschaft der Triphenylhalogenmethane ist, Doppelsalze mit Metallen zu bilden. Triphenylchlor-, Triphenylbrom- und Triphenyljod-Methan gehen ausserordentlich leicht mit Metallsalzen Verbindungen, die als nichts anderes als Doppelsalze zu betrachten sind.

Kehrmann¹⁰⁾ hat mit Recht angenommen, dass die Bildung von gefärbten Doppelsalzen, sowie die Entstehung der gelbgefärbten Lö-

1) Hantzsch, diese Berichte 28, 2754 [1895].

2) Hartmann und V. Meyer, diese Berichte 27, 1594 [1894].

3) Werner, diese Berichte 34, 3306 [1901].

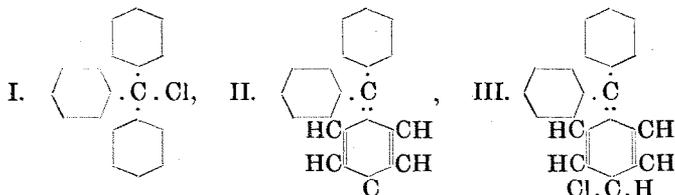
4) Diese Berichte 35, 1831 [1902]. 5) Diese Berichte 34, 3307 [1901].

6) Diese Berichte 35, 1202 [1902]. 7) Am. Chem. Journ. 27, 241 [1902].

8) Diese Berichte 35, 1837 [1902]. 9) Am. Chem. Journ. 25, 54, 117 [1901].

10) Diese Berichte 34, 3818 [1901].

sung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylchlor-methan Erscheinungen ein und derselben Reaction sind. Die ursprüngliche Ursache der Farbenentstehung liegt, nach Kehrman n, in der Umlagerung des Triphenylchlormethans in eine desmotrope Form. Diese Anschauung von Kehrman n beruht nämlich auf der Annahme, dass die Schwefelsäure eine Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Triphenylchlormethan verursacht, welcher sich dann wieder an den ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagert:



Mir schien diese Erklärung der Farbenscheinungen mit den Thatsachen nicht übereinzustimmen. Ich habe schon vor längerer Zeit gefunden¹⁾, dass Tritolychlormethan in höchst ausgeprägter Weise die Eigenschaft besitzt, sich mit Metallsalzen zu verbinden, wobei intensiv gefärbte Körper entstehen. Das Tritolychlormethan wurde durch Condensation von Toluol mit Chlorkohlenstoff nach der Friedel-Crafts'schen Reaction erhalten²⁾. Es lässt sich a priori annehmen, dass dies eine *p*-Tritolylverbindung ist, und als solche wurde es angesehen. Eine *p*-Verbindung konnte sich aber nicht in eine chinoïd-artige Substanz nach der oben angeführten Weise umlagern, ohne dass dabei Methylchlorid entstände. Die Bildung des Letzteren war aber bei der Darstellung der Doppelsalze aus Tritolychlormethan nicht im geringsten wahrzunehmen. Die Ausbeute an Tritolychlormethan war leider nicht sehr befriedigend, da nur 25 pCt. der Theorie erhalten wurden. Unter diesen Umständen ist es nicht ausgeschlossen, dass die vorliegende Substanz nicht die *p*-Tolylverbindung ist. Beim Behandeln mit Alkohol gab die Verbindung den Kohlenwasserstoff selbst, wobei der Alkohol zu Acetaldehyd oxydirt wurde.

0.2025 g Sbst.: 0.6889 g CO₂, 0.1439 g H₂O.

C₂₂H₂₂. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.11, » 7.89.

Der Kohlenwasserstoff schmolz bei 63.5⁰; er ist daher verschieden von demjenigen, welcher schon von Rosenstiehl³⁾ als *p*-Tolylmethan mit dem Schmp. 73⁰ beschrieben wurde. Welcher von den Beiden aber wirklich die Para-Verbindung ist, bleibt bis jetzt unentschieden.

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 23, 497 [1901].

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 23, 177 [1901].

³⁾ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch, II, 2. Theil, 115.

Da aus den oben angeführten Gründen die Ergebnisse mit Tri-
tolychlormethan nicht mit Sicherheit zum gewünschten Ziele führten,
so habe ich Versuche zur Darstellung des *p*-Trianisyl- und Triphene-
tyl-Chlormethans angestellt. In diesen Substanzen sollte bei einer Um-
lagerung Holzgeist abgespalten werden. Da Baeyer und Villiger¹⁾
gerade diese Versuche mit Trianisylmethan ausgeführt und bewiesen
haben, dass kein Holzgeist in dieser Reaction abgespalten wird, so
scheint es mir nicht mehr nöthig, diese Phase der Untersuchung weiter
zu verfolgen.

Die Einwirkung von Schwefelsäure.

Vor mehr als einem Jahre habe ich die Ansicht ausgesprochen²⁾,
dass die Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylchlormethan
sich gemäss der folgenden Gleichung vollzieht:



Es wurde auch angegeben, dass beim Verdünnen der so erhalte-
nen gelben Lösung absolut reines, farbloses Triphenylcarbinol in einer
Ausbeute von 99 pCt. entsteht. Nach Kehrman aber besteht die
Einwirkung der Säure in einer intramolekularen Umlagerung, indem
die abgespaltene Salzsäure sich an den »basischen«, zweiwerthigen
Kohlenstoff anlagert, und diese neue Verbindung soll die Gelbfärbung
der Lösung verursachen. Der folgende Versuch zeigt aber auf's be-
stimmteste, dass die Lösung ihre Farbe nicht dem Chlorid verdankt.

Triphenylchlormethan wurde in ein kleines, sorgfältig getrocknetes
Claisen'sches Fractionirkölbehen eingebracht. Das Kölbehen wurde einer-
seits mit einem Kohlendioxydapparat und andererseits mit einer Vorlage, in
der sich eine Lösung von Silbernitrat befand, verbunden. Dann wurde
durch die zweite Oeffnung des Kölbechens langsam 1 cem concentrirter Schwe-
felsäure aus einem Tropftrichter zugegeben. Zum Schluss wurde das Kölbehen
in siedendes Wasser gestellt und trocknes Kohlendioxyd durch den Apparat
geleitet. Die Bestimmung des Silberchlorids in der Vorlage ergab, dass die
ganze Menge des in dem Triphenylchlormethan vorhandenen Chlors als Chlor-
wasserstoff ausgetrieben wurde.]

0.2120 g Sbst.: 0.618 g AgCl in der Vorlage.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 12.61.

Nun hat aber die dunkelgelbe Schwefelsäurelösung absolut nichts von
ihrer ursprünglichen Farbe verloren. Da aber gar kein Triphenylchlormethan
in der gelben Lösung mehr vorhanden war, so folgt, dass die Lösung ihre
Farbe nicht dem Chlorid verdankt. Es blieb nun noch übrig, die Frage zu
beantworten, ob nicht der gelben Lösung ein dem hypothetischen Chlorid
ähnliches Sulfat,



vorhanden war.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1197 [1902]. ²⁾ Am. Chem. Journ. 25, 328 [1901].

Meiner Ansicht nach lag hier ein schwefelsaures Salz $(C_6H_5)_3C \cdot SO_4H$ vor. Dass Triphenylcarbinol wirklich basisch ist, geht aus dem folgenden Versuch hervor:

Ganz reines Triphenylcarbinol wurde in trockenem Benzol gelöst und trockner Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet. Schon mit den ersten Blasen der Säure trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Wasser, und in kurzer Zeit wird das ganze Carbinol in Triphenylchlormethan umgewandelt. Die Lösung bleibt farblos von Anfang bis zu Ende der Reaction.. Dieselbe Umwandlung des Carbinols in Chlorid lässt sich ebenso leicht in einer absolut ätherischen Lösung ausführen. Kehrman und Wentzel haben bereits beobachtet, dass in Aether gelöstes Triphenylcarbinol durch rauchende Salzsäure in das entsprechende Chlorid übergeführt wird, und Baeyer und Villiger haben durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine ätherische Lösung von Trianisylcarbinol Trianisylchlormethan erhalten. Die Folgerung, dass wir es hier mit einer umkehrbaren Reaction zu thun haben:



ist völlig berechtigt. Das Triphenylcarbinol verhält sich also wie eine Base, mag es auch nur eine sehr schwache Base sein.

Carboniumsalze.

Die basische Natur des Triphenylcarbinols war nun durch die Darstellung verschiedener Salze dieser Base zu bestätigen. Die auffallend leichte Umsetzung des Triphenylchlormethans mit Silberacetat, die bei der Darstellung des Triphenylmethylacetats zu Tage trat¹⁾, sowie die Umwandlung des Triphenylmethylbromids mittels Silberchlorid in das entsprechende Chlorid, gaben Veranlassung zu der Vermuthung, dass mittels dieser Reaction sich auch andere Salze des Triphenylmethyls darstellen lassen würden. Es war zu erwarten, dass die Umsetzung mit Silbersulfat das normale Sulfat $[(C_6H_5)_3C]_2SO_4$ liefern würde, und dass dieses, gleich dem von mir vermutheten sauren Salze $(C_6H_5)_3C \cdot SO_4H$ ebenfalls gelb sein würde. Demgemäss wurde Triphenylchlormethan mit Silbersalzen unter verschiedenen Bedingungen behandelt.

Wenn Silbersulfat in eine Benzollösung des Triphenylchlormethans eingebracht wird, so bedeckt es sich sogleich mit einer intensiv gefärbten Schicht, und die Lösung wird alsbald gelb. Eine solche Mischung der Componenten wurde mehrere Tage in einer Einschmelzröhre auf der Schüttelmaschine behandelt. Beim Oeffnen der Röhre und unter Zutritt von Luft trübte sich die Benzollösung sogleich, doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, ein einheitliches Product zu isoliren. Viel glatter scheint die Reaction mit Triphenylbrommethan zu verlaufen. Hier ist die Farbe intensiver, und es ist mir gelungen, aus der Benzollösung mittels Essigester einen rothen Niederschlag zu erhalten, der wahrscheinlich analog ist demjenigen, den v. Baeyer und Villiger aus

¹⁾ Diese Berichte 35, 1835 [1902].

Trianisylchlormethan mittels Silbersulfat erhalten haben. Er wurde noch nicht analysirt.

Triphenylchlormethan reagirt sehr leicht auch mit anderen Silbersalzen. Gefärbte Verbindungen wurden erhalten mit den Silbersalzen der Salpeter-Ferrocyanwasserstoff-, Wolfram-, Arsen-Säure etc. Ich bin aber noch nicht darüber im Klaren, ob wir es hier ausschliesslich mit einer einfachen Umsetzung zu thun haben. Beim Behandeln des Triphenylchlormethans mit Silbernitrat in der Kälte werden Triphenylcarbinol, sowie Salpetersäure und andere Stickstoffoxyde gebildet.

Die Bildung von Triphenylchromat findet mit grosser Leichtigkeit statt. Die filtrirte, stark gefärbte Benzollösung wurde unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit Aether behandelt, in welchem das Chromat nur sehr spärlich, das unverändert gebliebene Triphenylchlormethan aber leicht löslich ist. Der Körper ist gelbroth, krystallinisch und ganz beständig. Er fängt bei 145° an sich zu schwärzen, schmilzt bei 174° und lässt sich ohne Verpuffung verbrennen.

0.480 g Sbst.: 0.0700 g Cr_2O_7 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{CrO}_4$. Ber. Cr 8.65. Gef. Cr 9.94.

Mit Silberpermanganat erfolgt die Umsetzung, merkwürdigerweise, nur spurenweise. Sie lässt sich in Aether und am besten in Aceton beobachten. Das entstandene Permanganat wirkt auf das vorhandene Lösungsmittel ein und zersetzt sich dabei.

Auch das Triphenylcarbinol selbst giebt mit verschiedenen Mineralsäuren gefärbte Verbindungen. Eine Benzollösung des Carbinols, mit einem Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, giebt prächtige, gelb gefärbte Lösungen. Auch die Aetherlösungen geben mit diesen Säuren ähnlich gefärbte Verbindungen. Kehrman hat bereits beobachtet, dass eine Essigsäurelösung des Carbinols besonders leicht durch Schwefelsäure gefärbt wird. Das Nämliche lässt sich von der Salpetersäure sagen. Baeyer und Villiger haben auf diese Weise das Trianisylmethylnitrat dargestellt. Ob sich unter allen diesen Umständen nur Salze von Triphenylmethyl oder auch Oxoniumsalze des Carbinols bilden, bleibt noch zu entscheiden.

Halochromie des Triphenylmethyls.

Mit »Halochromie« bezeichnen Baeyer und Villiger die Fähigkeit einer Verbindung, gefärbte Derivate zu geben, ohne dass dabei ein Chromophor in das Molekül eintritt. Diese fargebende Eigenschaft kommt dem Körper an und für sich zu. Ich werde den Namen Halochromie für die hier zu beschreibende Erscheinung beibehalten.

Die Frage in Bezug auf die Farbe des Triphenylmethyls lässt sich nicht a priori, auf Grund von theoretischen Betrachtungen und Analogien mit anderen Verbindungen, definitiv entscheiden.

Ich habe mich daher bemüht, diese Frage auf dem experimentellen Wege zu lösen, und glaube sicher festgestellt zu haben, dass der Körper im festen Zustande farblos, in Lösungen aber immer gelb ist. Besonders tritt die gelbe Farbe in einer Schwefelkohlenstoff-Lösung zu Tage. Dieses wurde durch viele Versuche constatirt. Da die Lösungen des Körpers immer gelb sind, so ist die auskrystallisirte Substanz auch in diesem Falle mit einer dünnen, schwach gelben Schicht überzogen. Wenn der Körper aber mit einer Flüssigkeit, in der er nur sehr spärlich löslich ist, bedeckt wird, so contrastirt der fast absolut farblose Körper sehr auffallend mit der nur sehr schwach gefärbten Lösung. Die Aether- und Ester-Verbindungen des Triphenylmethyls lassen sich ohne Schwierigkeit als ganz farblos erkennen. Ihre Lösungen sind immer prächtig gelb gefärbt, was auf eine partielle Spaltung in die Componenten, Triphenylmethyl und Aether, schliessen lässt.

Aus diesen Erscheinungen liess sich folgern, dass zwischen dem festen Triphenylmethyl und dem Triphenylmethyl in Lösung eine ähnliche Beziehung besteht, wie zwischen einem chemischen Elemente und dessen Ionen. Ich habe das Triphenylmethyl mit einem Element basischer Natur verglichen. Die gelben Lösungen des an sich ungefärbten Triphenylmethyls habe ich als Lösung von Triphenylmethyl in einem ionenartigen Zustande, als Pseudoionen, $(C_6H_5)_3C^+ + (C_6H_5)_3C^-$, angesehen. Auch Baeyer und Villiger sehen in dem Triphenylmethyl ein zusammengesetztes Metallatom und vergleichen es sehr treffend mit dem Aluminium. Ebenso wie ein Unterschied in der Farbe zwischen dem Atom und dem Ion eines Elementes (Jod z. B.) bestehen kann, so giebt es auch einen Unterschied in der Farbe zwischen dem zusammengesetzten Metallatom Triphenylmethyl und dessen Pseudoionen. Das Verhalten der Triphenylhalogenmethane in organischen Lösungsmitteln ist in vielen Beziehungen auffallend ähnlich demjenigen der anorganischen Salze in wässriger Lösung; wie unten gezeigt werden wird, besitzt das Triphenylmethylchlorid in manchen Solventien ein ganz entschiedenes Leitungsvermögen. Da aber die bis jetzt ausgeführten Versuche einer Molekulargewichts-Bestimmung keinen Grund zur Annahme einer Ionenspaltung geben, so schlage ich bis auf weiteres die Namen Pseudodissociation und Pseudoion vor. Vielleicht werden zukünftige Versuche zeigen, dass das Präfix »Pseudo« mit Recht aufgegeben werden kann.

Sind die Triphenylhalogenmethane Salze?

Nachdem nun bewiesen war, dass das Triphenylmethyl selbst, als solches, in gelöstem Zustande gelb ist, dass das Triphenylcarbinol ähnlich gefärbte Salze giebt und dass das Triphenylcarbinol,

wie eine Base, mittels Salzsäure in ein Chlorid übergeführt werden kann, erschien es äusserst sonderbar, dass das Chlorid selbst, wenigstens in seinen Lösungen, nicht gefärbt sein sollte. Und doch sind Triphenylchlor- und Triphenylbrom-Methan in Benzollösungen Metallen gegenüber sehr reactionsfähig, als ob sie wirklich in Ionen oder Pseudoionen, $(C_6H_5)_3C^+ + Cl^-$, gespalten wurden. Wenn also die gelben Salze des Triphenylmethyls ihre Farbe dem Pseudoion Triphenylmethyl verdanken, so sollte das in Lösung äusserst reactionsfähige Triphenylmethylchlorid doch ebenfalls gelb sein. Demgemäss wurde das Verhalten der Triphenylhalogenmethane verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, und es ist mir auch gelungen festzustellen, dass sich das Chlorid und das Bromid in manchen Solventien mit einer prachtvollen gelben Farbe, die von derjenigen anderer Salze des Triphenylmethyls nicht übertroffen wird, lösen.

Ich habe schon früher mitgeteilt ¹⁾, dass die Leitfähigkeit einer Essigesterlösung des Triphenylchlormethans sehr minimal sein muss, denn es war nicht möglich, selbst nur eine Spur einer solchen mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln zu entdecken. Benzol- und Aether-Lösungen haben ebenfalls nur negative Resultate ergeben.

Werner ²⁾, Kahlenberger und Lincoln ³⁾ haben gezeigt, dass Benzonitril ein gutes Lösungsmittel für viele Salze ist und eine messbare dissociirende Kraft besitzt. Triphenylchlor- und Triphenylbrom-Methan lösen sich in Benzonitril in der Kälte, und die farblose Lösung wird beim Erwärmen gelb. Beim Kühlen verliert die Lösung nach einiger Zeit die Farbe, und durch gelindes Erwärmen wird sie wieder gelb. Nach längerem Stehen tritt etwas Zersetzung ein, denn die Lösung bleibt dauernd grün. Qualitative Versuche haben dann auch ergeben, dass das Triphenylchlormethan in Benzonitril ein messbares Leitvermögen besitzt.

λ für Benzonitril	5×10^{-6}
λ » 0.75 pCt. Triphenylchlormethan in Benzonitril	18.5×10^{-6}

In Acetylchlorid löst sich Triphenylchlormethan zu einer hellgelben Lösung, die sich durch Zugabe von absolutem Aether entfärben lässt. Das Nämliche gilt vom Triphenylbrommethan.

In Sulfurylchlorid, das nach Walden ⁴⁾ eine erhebliche Ionisierungstendenz besitzt, löste sich Triphenylchlormethan mit einer schönen gelben Farbe. Mehrere Kryställchen genügen schon zur Erzeugung dieser Farbe. Unter Zugabe von Aether verschwindet die

¹⁾ Am. Chem. Journ. 25, 324 [1901].

²⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 15, 31 [1897].

³⁾ Journ. Physic. Chemistry 3, 22 [1899].

⁴⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 25, 215 [1900].

Farbe. Beim Verdünnen der gelben Lösung mit Essigsäure verschwindet die Farbe momentan, stellt sich aber bald wieder ein, was wahrscheinlich von der Bildung von etwas Schwefelsäure herrührt.

Walden¹⁾ hat gezeigt, dass flüssiges Schwefeldioxyd ein guter Ionisator ist. Das zu diesen Versuchen nöthige Schwefeldioxyd wurde aus dem käuflichen Präparat durch Trocknen des Gases mittels Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd dargestellt. Schon beim Einbringen des ersten Kryställchens von Triphenylchlor- oder Triphenylbrom-Methan schlug die Farbe in ein prachtvolles Gelb um. Beim Verdunsten des Schwefeldioxyds wurden die reinen, fast ganz farblosen Triphenylhalogenmethane wiedergewonnen. Die Lösung des Triphenylchloromethans in diesem so starken Ionisierungsmittel zeigt auch ein überraschend grosses Leitvermögen.

Die Bestimmungen wurden mittels einer Kohlrausch'schen Walzenbrücke ausgeführt. Die Elektroden des Widerstandsgefässes wurden ungefähr 0.5 cm von einander entfernt. Sie wurden nur wenig platinirt, um etwaige katalytische Wirkung auf die verwendeten Verbindungen zu vermeiden.

λ für $\text{SO}_2 = 5 \times 10^{-7}$ bis 12×10^{-7}	
$\mu_{21.5}$ für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	bei $-18^\circ = 13.2$
μ_{40} » » » » »	$-16^\circ = 18.0$
μ_{33} » $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$	» $-10^\circ = 108.2$
μ_{11} » $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$	» $-16^\circ = 0.4$
μ_6 » $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$	» $-16^\circ = 0.025$
μ_{10} » $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	» $-14^\circ = 0.003$

Aus den vorgebrachten Thatsachen ist der Schluss berechtigt, dass die Triphenylhalogene wirklich Salze sind. Es sei noch erwähnt, dass auch Triphenylcarbinol sich mit gelber Farbe in den oben genannten Lösungsmitteln löst, was vielleicht auf eine Dissociation des Carbinols hindeutet. Gewöhnliches Triphenylmethan (Kahlbaum) löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe auf. Wenn aber der Kohlenwasserstoff absolut rein ist, sodass er keine Färbung, wie von Ullmann²⁾ constatirt wurde, mit concentrirter Schwefelsäure giebt, dann ist auch die Schwefeldioxydlösung des Kohlenwasserstoffs farblos.

Weitere physiko-chemische Untersuchungen werden unzweifelhaft nähere Auskunft über die Natur der Triphenylhalogenmethane geben. Hr. Prof. P. Walden hat sich in liebenswürdigster Weise erboten,

¹⁾ Diese Berichte 32, 2862 [1899]; Walden und Centnerszwer, Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 513 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 1811 [1902].

Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen, und die Resultate derselben werden sich zweifellos als sehr wichtig erweisen¹⁾.

Zusammenfassung.

Die unter den verschiedenen Umständen erzeugten Farbenercheinungen möchte ich demnach vorläufig wie folgt erklären:

1. Das farblose Triphenylmethyl geht in organischen Solventien unter Bildung von Triphenylmethylpseudoionen in Lösung, die eine gelbe Farbe besitzen.

2. Triphenylhalogenmethane sind in Benzol, Aether etc., farblos. Sie spalten sich demnach in diesen Solventien nur spurenweise in ihre entsprechenden Pseudoionen. Durch Einbringen von Metallen werden die wenigen vorhandenen Chlorpseudoionen als Metallchlorid entfernt; das Zerstören des Gleichgewichtes führt zur weiteren Spaltung in die Pseudoionen. Die so entstandenen Triphenylmethylionen verursachen die gelbe Farbe der Flüssigkeit. In dissociirenden Lösungsmitteln lösen sich die Triphenylhalogenmethane mit gelber Farbe, da eine Pseudodissociation oder echte Dissociation unter Erzeugung des gelben Triphenylmethylions stattfindet.

3. Die Lösung des Triphenylchlormethans in Schwefelsäure ist gelb, weil sich das Salz $(C_6H_5)_3C \cdot SO_4H$ bildet. Concentrirte Schwefelsäure besitzt, wie Walden²⁾ gezeigt hat, eine messbare Dissociationskraft. Demnach sind in der Lösung Ionen des Triphenylmethyls vorhanden.

4. Das Triphenylcarbinol ist basisch. Es ist farblos, giebt aber mit concentrirten Säuren Salze, die sich in den Säuren unter Entstehung des gelben Triphenylmethylions lösen.

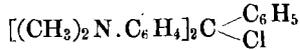
5. Mit Metallsalzen geben die Triphenylhalogenmethane Doppelsalze, die im festen, wie auch gelösten Zustande gefärbt sind. Ihre Natur lässt sich durch Constitutionsformeln, wie $(C_6H_5)_3CCl \left\langle \begin{matrix} Zn.Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$, erklären. Sie verdanken ihre Farbe dem Pseudoion Triphenylmethyl, gerade wie das feste und das gelöste Kaliumpermanganat ihre Farbe dem Permanganion verdanken.

6. Die oben angebrachten Erklärungen stützen sich alle auf die Färbung des Triphenylmethylions. Sollten weitere Untersuchungen zur Bestätigung dieser Annahme führen, dann wird es möglich sein, auf Grund dieser Hypothese eine Erklärung über die Ursache der Farbnatur der Triphenylmethanfarbstoffe zu geben. Es ist zu erwarten, dass durch die Einführung der Amidogruppen in die Benzol-

¹⁾ Die betreffende Arbeit ist inzwischen erschienen (diese Berichte 35, 2018 [1902]). Die Red.

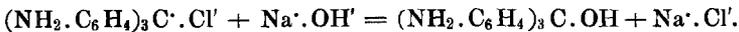
²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 383 [1902].

kerne des Triphenylmethans die Basicität des Radicals verstärkt werden sollte. Malachitgrün, z. B., ist dieser Anschauung nach ein ausgeprägtes Salz, dem die Constitutionsformel



zukommt, und es verdankt seine Farbe dem Ion $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \cdot$.

Diese Annahme führt uns zu der altbekannten Rosenstiehl'schen Constitutionsformel für Pararosanilin, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{Cl}$. Durch den hier entwickelten Begriff über die basischen Eigenschaften des Radicals (Basicität des Kohlenstoffs) wird es aber verständlich, warum nur ein Aequivalent Säure für die Bildung des Farbstoffs nöthig ist. Hantzsch und Osswald¹⁾ haben gezeigt, dass die Anfangsleitfähigkeit des Systems Rosanilinhydrochlorid + NaOH sehr rapid sinkt, bis sie nur derjenigen des vorhandenen Natriumchlorids gleich ist. Dieses Ergebniss lässt sich durch die Annahme interpretiren, dass sich die Umsetzung des Farbstoffsalzes in die unlösliche, fast garnicht dissociirbare Base langsam und allmählich vollzieht:



Es wird nunmehr auch klar, warum durch Anlagerung von zwei Aequivalenten Säure an die Triamidofarbstoffe, oder durch Monoacetylirung der einsäurigen Salze die Färbung in eine grüne übergeht. In dem resultirenden Salze, $\begin{array}{l} (\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \\ (\text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \end{array} \text{C} \cdot \text{Cl}$, ist die Basicität einer der drei vorhandenen Amidogruppen abgestumpft, und die basischen Eigenschaften (sowie die Halochromie) des complexen Radicals sind daher nur durch die beiden übrig gebliebenen Amidogruppen bedingt, gerade wie es auch bei dem Malachitgrün der Fall ist. Durch Anlagerung von drei und vier Aequivalenten Säure an die Farbstoffbase wird die Basicität des Radicals mehr und mehr abgeschwächt, sodass schliesslich das Methan-Kohlenstoffatom der Verbindung $(\text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{Cl}$ in kaum höherem Grade basisch ist, als das einfache Triphenylmethylchlorid selbst. Der salzartige Charakter ist nun von dem Methankohlenstoff an die Stickstoffgruppen übertragen worden. Anstatt der Dissociation im Sinne $(\text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}' + \text{Cl}'$, haben wir jetzt die bekannte Ammoniumdissociation. Daher sind auch die Lösungen dieser Farbstoffbasen in überschüssiger Säure fast farblos.

Wie E. Fischer und Jennings²⁾ gezeigt haben, ist das Hydrocyanpararosanilin, im Gegensatz zu den echten Salzen der Base, gegen Alkalien ganz beständig. Durch die Bindung des Cyankohlen-

¹⁾ Diese Berichte 33, 218 [1900]; Hantzsch, ibid. 752.

²⁾ Diese Berichte 26, 2221 [1893].

stoffatoms direct an den Methankohlenstoff der Base wird der salzartige Charakter der Verbindung ganz aufgehoben. Da das Hydrocyanpararosanilin gar kein Salz ist, so ist es nicht zu erwarten, dass es sich in die Ionen $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 \text{C} \cdot + \text{CN}'$ dissociiren wird.

Die oben angeführten Constitutionsformeln der Triphenylmethanfarbstoffe sind, meiner Meinung nach, nicht den üblichen Chinoïdformeln vorzuziehen, wenigstens nicht ohne weitere experimentell gestützte Gründe. Ich wollte nur andeuten, zu welchen Consequenzen uns der Begriff der Basicität des Methylkohlenstoffatoms führen kann.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen wurden, nach Baeyer und Villiger, als Carboniumsalze bezeichnet. Anstatt dieses Namens möchte ich nun den Namen Carbylsalze vorschlagen, da diese Verbindungen doch nichts anderes als Salze der Alkyle sind. Der Name Carbonium sollte, wie es mir scheint, für die Salze beibehalten werden, in denen eine Vermehrung der Valenzen des Kohlenstoffs stattfindet, wie es in den Ammonium-, Sulfonium-, Iodonium-, Oxonium- etc. -Salzen der Fall ist. Vielleicht sind die Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure¹⁾ auf die Bildung von solchen Carboniumsalzen zurückzuführen.

Ann Arbor, Mich., April 1902.

392. M. Karnowski und J. Tambor: Zur Kenntniss des Catechins.

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

Vor Kurzem haben Kostanecki und Tambor dem krystallisirten Catechin die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ zuertheilt. Demgemäss musste das Acetylcatechin, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$, ein Pentaacetylcatechin sein.

Die Bestimmung der Molekulargrösse des Acetylcatechins nach der Siedemethode ergab folgendes Resultat:

0.2266 g Subst. erhöhten den Siedepunkt von 18.5 g Benzol um 0.065°.
Mol.-Gew. Ber. 500. Gef. 490.

Der Ordnung halber wurde auch die Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen noch ausgeführt und zwar nach der Methode von Wenzel²⁾. Sie ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Küster, diese Berichte 27, 1101 [1894].

²⁾ Monatshefte für Chemie 18, 659 [1897].