

von hervorragenden Echtheitseigenschaften zu liefern. Ueber die Constitution der neuen Farbstoffe, von welchen der aus dem Benzanthronchinolin sich ableitende von mir als Cyananthren bezeichnet worden ist und der kürzlich unter diesem Namen im Handel erschienen ist, sind wir noch nicht völlig im Klaren.

Zweifellos ist aber der stickstoffhaltige Pyridinring für die Farbstoffbildung nicht nöthig; denn das stickstofffreie Benzanthron selbst liefert beim Verschmelzen mit kaustischem Kali einen intensiv blauviolett färbenden Küpenfarbstoff von grösster Echtheit. Es ist dies der erste Fall eines die vegetabilische Faser substantiv, d. h. ohne Beize blau färbenden Farbstoffs, der keinen Stickstoff enthält.

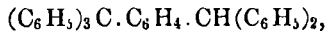
Die Untersuchung über die Constitution der neuen Farbstoffe, sowie der Benzanthrone selbst und ihrer Derivate hat Hr. Prof. Dr. R. Scholl in Gemeinschaft mit uns begonnen, und wir möchten bitten, uns dieses Gebiet noch einige Zeit reservirt zu halten.

Ludwigshafen, den 10. December 1904.

### 36. P. Jacobson: Zur »Triphenylmethyl«-Frage.

(Eing. am 30. Dec. 1904; vorgetr. i. d. Sitzung am 12. Dec. 1904 vom Verf.)

In dem soeben ausgegebenen Hefte der »Berichte« (S. 4709 ff.) findet sich eine für die »Triphenylmethyl«-Frage äusserst wichtige Mittheilung von Tschitschibabin. In dieser Mittheilung wird über Versuche berichtet, welche für den von Ullmann und Borsum<sup>1)</sup> entdeckten und als »Hexaphenyläthan« betrachteten Kohlenwasserstoff die bisherige Constitutions-Auffassung widerlegen und andererseits für ihn die Structur eines Benzhydryl-Tetraphenylmethans:



sehr wahrscheinlich machen. Nachdem hierdurch die Hexaphenyläthan-Formel wieder vacant geworden ist, glaubt Tschitschibabin, diese nunmehr dem von Gomberg<sup>2)</sup> als »Triphenylmethyl« betrachteten Kohlenwasserstoff beilegen zu dürfen.

So überzeugend mir Tschitschibabin's Versuche für die neue Auffassung des Kohlenwasserstoffes von Ullmann und Borsum — im Folgenden kurz als Kw. U. + B. bezeichnet — erscheinen, so wenig

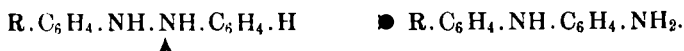
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2877 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3150 [1900]; 34, 2726 [1901]; 35, 1822, 2397, 3914 [1902]; 36, 376, 3927 [1903]; 37, 1626, 2033, 3538 [1904].

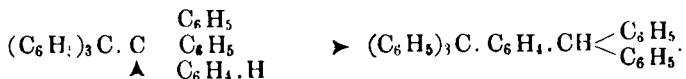
leuchtet mir seine Argumentation betreffs der Constitution des Gombert'schen Koblenwasserstoffes (= Kw. G.) ein. Insbesondere berücksichtigt er nicht die von Gombert festgestellte Thatsache<sup>1)</sup>, dass Kw. G. mit grösster Leichtigkeit unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff in Kw. U. + B. übergeht.

Im Sinne der Anschauung von Tschitschibabin würde dieser Vorgang eine recht tiefgreifende molekulare Umlagerung bedeuten, welche freilich nicht jeder Analogie entbehrt. Man könnte sie z. B. in Parallele stellen mit der Semidin-Umlagerung<sup>2)</sup> der Hydrazo-Körper; in der nachstehenden Schreibweise kommt dieser etwaige Parallelismus zum Ausdruck:

A: Semidin-Umlagerung:



B: Umlagerung von Kw. G. in Kw. U. + B. nach Tschitschibabin:



Allein das Eintreten einer nach B. verlaufenden Umlagerung halte ich gerade auf Grund meiner Erfahrungen über die Umlagerungen der Hydrazokörper für wenig wahrscheinlich<sup>3)</sup>.

Behält man Gombert's Auffassung für Kw. G. bei und acceptirt Tschitschibabin's Formel für Kw. U. + B., so bliebe der Vorgang wie bisher eine Polymerisation, die auch bei der veränderten Formulierung von Kw. U. + B. leicht verständlich erscheint.

Indessen scheint mir im Lichte der Versuche Tschitschibabin's eine neue Formulierung des sogenannten »Triphenylmethyls« (Kw. G.) den Vorzug zu verdienen, welche den Grundgedanken der

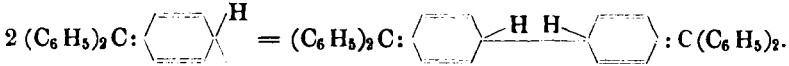
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3918 [1902]; 36, 376 [1903].

<sup>2)</sup> Jacobson (mit W. Fischer, Fertsch, Henrich u. Klein), diese Berichte 25, 992 [1892]; 26, 681, 688, 700 [1893]. — Vergl. auch: O. N. Witt und Chr. Schmidt, ebenda 25, 1013 [1892]; Täuber, ebenda 25, 1019 [1892].

<sup>3)</sup> Wenn überhaupt das Hexaphenyläthan durch Salzsäure eine Umlagerung erleidet, so wäre wohl eher — da keiner der Benzolkerne parasubstituiert ist — eine Umlagerung nach Art der Benzidinbildung, d. h. Bildung eines Diphenylderivates:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , zu erwarten; vergl. hierzu P. Jacobson, G. Franz, F. Hönigsberger, diese Berichte 36, 4069 [1903].

Heintschel'schen Formel<sup>1)</sup> (chinoide Verkettung zweier Triphenylmethyl-Reste) in veränderter Form wiedergibt.

Heintschel denkt sich zwei chinoide Triphenylmethyl-Reste zusammentretend:



Stellt man sich nun vor, dass ein chinoider Triphenylmethyl-Rest mit einem nichtchinoiden sich vereinigt, so kommt man zu der Formel:



welche mir recht geeignet scheint, die Räthsel der »Triphenylmethyl-Frage« zu lösen.

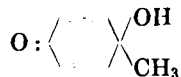
Mit obiger Formulirung, nach welcher der Kw. G. den rationellen Namen 1-Diphenylmethylen-4-Triphenylmethyl-Cyclohexadien-(2.5) erhalten würde<sup>2)</sup>, rückt diese Substanz, die seit ihrer Entdeckung durch ihre wunderbaren Eigenschaften das Interesse in höchstem Maasse auf sich gezogen hat, jenen chinoiden Verbindungsgruppen nahe, welche in letzter Zeit so erfolgreich von Auwers, Bamberger, Zincke u. A. bearbeitet wurden<sup>3)</sup>. Alle hierhergehörigen Verbindungen zeigen ein ausserordentliches Bestreben, aus dem chinoiden in den aromatischen Bindungszustand überzugehen, ein Bestreben, welches häufig die seltsamsten (aber experimentell völlig sichergestellten) »Sprünge« von Seitenketten zur Folge hat. Es sei hier

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 320, 579 [1903].

<sup>2)</sup> Falls obige Formel sich bestätigen und der Kw. G. durch künftige Untersuchungen Analoga in grösserer Zahl erhalten sollte, dürfte es sich empfehlen, für den Stammkohlenwasserstoff  $\text{H}_2\text{C} : \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$ , dessen Pentaphenylderivat der Kw. G. wäre, einen Trivialnamen einzuführen.

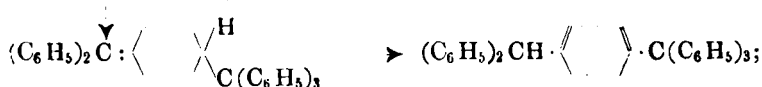
<sup>3)</sup> Vergl. z. B.: Zincke, diese Berichte **28**, 3121 [1895]; **34**, 253 [1901]. Ann. d. Chem. **320**, 145; **322**, 174; **325**, 19 [1902]; **329**, 1 [1903]; **330**, 61 [1904]. — Bamberger, diese Berichte **33**, 3600 ff. [1900]; **35**, 1424, 3886 [1902]; **36**, 1625, 2028 [1903]. — Auwers, diese Berichte **35**, 443, 455, 465, 4207 [1902]; **36**, 1861, 3902 [1903]. — Vergl. auch: Bistrzycki, diese Berichte **36**, 2333, 3558, 3565 [1903]. Baeyer u. Villiger: ebenda, 2791. Thiele u. Balhorn, diese Berichte **37**, 1463 [1904].

nur an die schönen Beobachtungen von Bamberger erinnert, welche zeigen, dass der Uebergang des Chinol-Complexes:

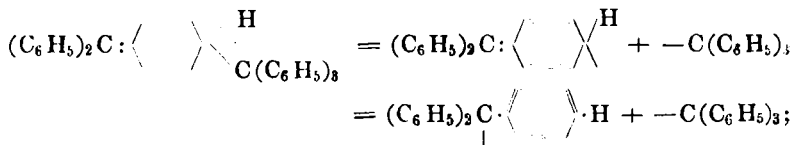


in den aromatischen Zustand je nach den Versuchs-Bedingungen durch Wanderung entweder der Hydroxylgruppe oder der Methylgruppe an eine andere Stelle des Benzolkerns erfolgen kann.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der neuen Formel des Kw. G. Wenn eine Substanz solcher Constitution aromatischen Charakter annehmen soll, so muss von der mit \* bezeichneten Stelle des chinoiden Ringes sich entweder das Wasserstoffatom oder der Triphenylmethyl-Rest ablösen. Die Wanderung des Wasserstoffatoms würde bei der Umlagerung von Kw. G. in Kw. U. + B. erfolgen:



der Kw. G. wäre eben nichts anderes als eine chinoider Form des Kw. U. + B.<sup>1)</sup> Wenn aber der Triphenylmethyl-Rest sich an jener Stelle löst, so bleibt andererseits ein chinoider Triphenylmethyl-Rest übrig, der durch eine Bindungsverschiebung in einen aromatischen Triphenylmethyl-Rest übergehen kann:



d. h. eine solche Substanz könnte wie freies Triphenylmethyl reagiren, was thatsächlich bei der Einwirkung von Halogenen und von Luftsauerstoff auf den Kw. G. erfolgt.

Wie Bildungsweise und Umwandlungen des Kw. G., so würden auch Gomberg's Molekulargewichts-Bestimmungen<sup>2)</sup> in der neuen Formel ihre einfachste Deutung finden.

Berlin, December 1904.

<sup>1)</sup> Vorausgesetzt ist hierbei für den Kw. U. + B. die (noch nicht bewiesene) Para-Stellung des Benzhydryl-Restes zum Methan-Kohlenstoffatom des Tetraphenylmethan-Complexes; vergl. hierzu Tschitschibabin, diese Berichte 37, 4712 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2037 [1904].