

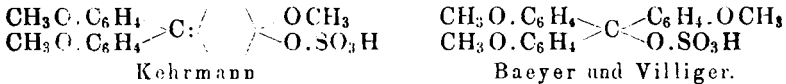
**93. Adolf Baeyer<sup>1)</sup>: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.**

(VII.<sup>2)</sup> Mitth. a. d. chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Januar 1905; mitgeth. in der Sitz. von Hrn. O. Diels.)

**E i n l e i t u n g.**

Die Untersuchungen über die Triphenylmethanverbindungen, welche ich im Verein mit V. Villiger in den sechs früheren Mittheilungen veröffentlicht habe, nahmen ihren Ausgangspunkt von den gefärbten, salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols, die von Norris und Sanders entdeckt und von Kehrman<sup>3)</sup> eingehender studirt worden sind. Uns erschien die chinoïde Natur, welche Letzterer diesen Salzen zugeschrieben hat, unwahrscheinlich, und wir schlugen vor, dieselben als Verbindungen zu betrachten, die zwar die Formel eines Esters, aber den Charakter eines Salzes besitzen. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht stellten wir fest, dass eine ganze Reihe von Anisylverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure Salze geben, ohne dass in der Kälte Holzgeist abgespalten wird, was doch der Fall sein müsste, wenn die chinoïde Formel richtig wäre, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Gomberg hat darauf in einer kurze Zeit nachher erschienenen Abhandlung<sup>4)</sup> ganz ähnliche Ansichten ausgesprochen. Er sagt aber über die Farbstoffe: »Die oben angeführten Rosenstiehl'schen Constitutionsformeln der Triphenylmethanfarbstoffe sind, meiner Meinung nach, nicht den üblichen Chinoïdformeln vorzuziehen, wenigstens nicht ohne weitere experimentell gestützte Gründe.« Baeyer und Villiger waren auch in Bezug auf die Farbstoffe dieser Meinung und glaubten den strengen Beweis für die Richtigkeit der chinoïden Formeln gegeben zu haben, als es ihnen in der vierten und fünften Mittheilung gelang, die phenylirten Fuchsonimine zu isoliren, welche sie als die wahren Farbbasen bezeichneten.

So lagen die Sachen, als ich die im Folgenden beschriebene Untersuchung über die Halogenderivate des Triphenylcarbinols begann.

Mein langjähriger, treuer Mitarbeiter Dr. Victor Villiger hat zu meinem lebhaften Bedauern eine Stelle in der Technik angenommen.

<sup>1)</sup> Die sechs ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2774 [1903]; 37, 597, 2818, 3191 [1904].

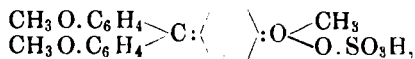
<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3815 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2397 [1902].

Directe Veraulassung dazu gaben Zweifel, welche in Bezug auf die Rosenstiehl'sche Formel der Salze des Trianisylcarbinols auftauchen, da man dieselben nach Analogie der Formel für das Azoxoniumsalz von Kehrman<sup>1)</sup> auch nach der chinoïden Theorie formuliren kann:

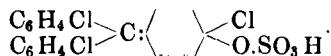


Azoxoniumbromid

Sulfat des *p*-Trianisylcarbinols

für welchen Fall die Abspaltung von Holzgeist oder von Methylschwefelsäure nicht nothwendiger Weise stattfinden muss.

Ich sagte mir nämlich, dass jede Unsicherheit in dieser Beziehung beseitigt werden würde, wenn man das Sulfat eines *p*-Trihalogen-triphenylcarbinols mit einem Silbersalz zusammenbringt, weil ein chinoïdes Salz unter diesen Umständen nothwendigerweise Chlorsilber bilden muss:



Es wurden daher das *p*-Trichlor- und das *p*-Trijod-Triphenylcarbinol dargestellt. Beide geben, ebenso wie die Muttersubstanz, mit Schwefelsäure gefärbte Salze, deren Färbung aber intensiver ist; das des Ersteren hat im krystallisirten Zustand rothe Farbe und schwach grünen Metallglanz, das des Letzteren sieht dem Fuchsin zum Verwechseln ähnlich. Beide geben, in Eisessig-Schwefelsäure-Lösung mit Silberacetat zusammengebracht, auch nach 24-stündigem Stehen keine Spur von Halogensilber, beide enthalten daher keine chinoïde Gruppe.

Das Chromophor in ihnen ist daher identisch mit dem des Triphenylcarbinols, die Halogenatome wirken nur als auxochrome Gruppen, und wenn das Jod als Auxochrom die Färbung bis zu der des Fuchsins steigern kann, so wird man der Methoxygruppe eine ähnliche Wirkung zuschreiben müssen. So gelangt man zu der Ueberzeugung, dass die in ihrem Verhalten ganz ähnlichen Salze der Anisylcarbinole ebenfalls keine chinoïde Gruppe enthalten.

### Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs.

#### Kapitel I: Triphenylmethyl und seine stickstofffreien Abkömmlinge.

##### § 1. Die einfache Carboniumbindung.

Baeyer und Villiger haben die esterartig zusammengesetzten, aber sich salzartig verhaltenden Derivate des Triphenylmethyls Car-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2601 [1899].

boniumverbindungen benannt. Ich sehe keinen Grund ein, diese Bezeichnung zu ändern, da diese Salze ganz den Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Jodonium-Verbindungen entsprechen. In Bezug auf die Schwefelverbindungen schliesse ich mich dem Vorschlage von Victor Meyer<sup>1)</sup> an, welcher sagt: »Es scheint angemessen, alle den Ammoniumbasen analogen Verbindungen durch die Endung »onium« auszudrücken und die wenig zweckmässige Bezeichnung »Sulfinbasen« in »Sulfoniumbasen« umzuändern.« Ich füge hinzu, dass es zweckmässig erscheint, diese ganze Klasse als »Oniumbasen« zu bezeichnen und dazu auch die Basen des Stanntriäthyls und Quecksilberäthyls zu rechnen. Den Vorschlag von Gomberg<sup>2)</sup>, die Carboniumsalze »Carbylsalze« zu nennen, halte ich für unzweckmässig.

Die Oniumbasen liefernden Elemente zerfallen dann in zwei Klassen: 1. in solche, welche eine der Maximalvalenz entsprechende Anzahl von Alkylen binden, wie Quecksilber, Aluminium, Zinn und Blei, und 2. in solche, welche dazu nicht im Stande sind, wie die Elemente der Stickstoffgruppe, Schwefel und Jod. Der Kohlenstoff gehört zur ersten Gruppe, unterscheidet sich aber von allen Oniumbasen liefernden Elementen dadurch, dass er nur Salze giebt, während die Base im freien Zustand entweder garnicht existirt oder sehr unbeständig ist. Er bildet den Uebergang von diesen Elementen zu den ihm auch im periodischen System nahestehenden, zum Bor, Aluminium und Silicium, welche nach den allerdings nur dürftigen Angaben keine basischen Verbindungen liefern.

Was nun die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs betrifft, so treten sie in den gefärbten Salzen des Triphenylmethyls zu Tage.

Aus den Untersuchungen von Walden<sup>3)</sup> und Gomberg<sup>4)</sup> geht hervor, dass auch farblose Verbindungen des Triphenylmethyls, wie z. B. Triphenylmethylchlorid, sich in stark dissociirenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe lösen und die Elektrizität leiten. Man kann daraus, wie diese Autoren es auch schon gethan haben, den Schluss ziehen, dass ein und dieselbe Verbindung in zwei Zuständen existiren kann, einem farblosen nicht ionisirten, und einem gefärbten ionisirten. Der Uebergang des einen Zustandes in den anderen, ist nun wahrscheinlich mit einer Veränderung in der Natur des Triphenylmethyls verbunden. Ich stütze mich dabei auf Betrachtungen über die Natur der Atome, welche sich mir schon seit längerer Zeit aufgedrängt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 505, Anmerkung [1894].

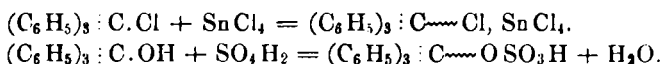
<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2403 [1902].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 385 [1903]: diese Berichte 35, 2018 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 2397 [1902].

haben und die angesichts der Speculationen der modernen Physiker heut zu Tage vielleicht nicht mehr so viel Befremden erregen werden, wie sie es sicher früher gethan haben würden. Vergleicht man das Verhalten des Chlorwasserstoffs und der sauerstoffhaltigen Säuren des Chlors, so wird man zu der Vermuthung gedrängt, dass das Chloratom in diesen beiden Gruppen nicht das nämliche ist. Es muss in dem Chloratom selbst eine Veränderung vor sich gegangen sein, wenn es aus dem Chlorwasserstoff in den Chlorsäurezustand übergeht. In der unorganischen Chemie dürfte es schwer sein, eine Aufklärung über diesen Punkt zu gewinnen, dagegen erscheint es mir wahrscheinlich, dass hier der organischen Chemie eine Gelegenheit geboten wird, die Dienste, welche ihr die ältere Disciplin geleistet, mit Zinsen zurückzuerstatten. Gelingt es z. B., zwei Triphenylcarbinole darzustellen, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Structurformel besitzen, von denen das eine aber eine starke gefärbte Base, das andere eine indifferente farblose Substanz ist, und wäre es dann weiter möglich, nachzuweisen, worin diese Umformung besteht, so würde man sich für diese beiden Zustände des Triphenylmethyls ein Modell construiren können, welches den Weg für Betrachtungen über die Natur der Atome zu ebnen im Stande wäre. So weit sind wir allerdings noch nicht; man wird sich vor der Hand damit begnügen müssen, experimentell festzustellen, dass eine solche »Ionoisomerie« existirt, und dass es z. B. neben dem ungefärbten, indifferenten Rosanilin ein gefärbtes, basisches von gleicher Zusammensetzung giebt. Dies zu beweisen soll im Folgenden versucht werden.

Was die Formulirung betrifft, so macht man zwar in der Regel keinen Unterschied zwischen einer ionisirbaren und einer nicht ionisirbaren Valenz, in dem vorliegenden Fall aber, wo es sich um Veränderungen der einen Art in die andere handelt, erscheint es zweckmässig, die ionisierbare durch einen besonderen Namen und ein besonderes Zeichen zu unterscheiden. Ich werde sie daher Carboniumvalenz nennen und sie in den Formeln mit einem Zickzackstrich bezeichnen. Folgende Gleichungen sind dann ohne weiteres verständlich:



#### Carboniumisomerie bei den Phtaleinen.

Richard Meyer und Spengler<sup>1)</sup> haben aus dem übereinstimmenden Verhalten des Hydrochinonphtaleins und des Phenolphtaleins mit Recht trotz aller gegentheiligen Behauptungen den Schluss gezogen,

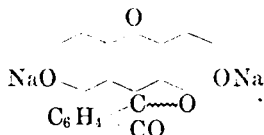
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2949 [1903].

dass Letzteres in den gefärbten Alkalisalzen keine chinoide Gruppe enthält. Aber eine genügende Erklärung dieser Farberscheinungen vermochte Richard Meyer nicht an Stelle der chinoiden Theorie zu setzen.

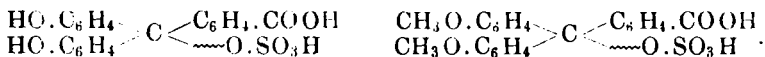
Vom Standpunkt der Theorie der Carboniumisomerie lässt sich Folgendes darüber sagen: Die esterartigen Verbindungen des Triphenylmethyls werden zu Salzen, wenn der negative Theil stärker negativ gemacht wird. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass derselbe Effect durch das stärker Positivwerden des positiven Theils erzielt wird. Dies findet statt, wenn der Hydroxylwasserstoff des Phenolphthaleins durch Natrium ersetzt wird, indem die esterartige Lactongruppe in ein betaïnartiges, inneres Salz übergeht. Die so entstandene Carboniumvalenz ist der Grund der Färbung des Phenolphthaleinnatriums:



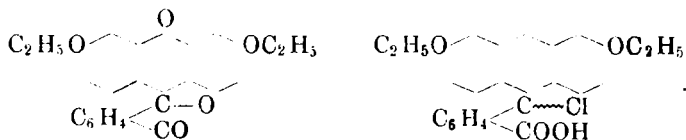
Dasselbe gilt für das Hydrochinonphthalein:



Ferner haben Herzig und H. Meyer beobachtet, dass der lactoide Dimethyläther des Phenolphthaleins sich ebenso wie Letzteres in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Es beruht diese Erscheinung auf demselben Grunde; die Carboxylgruppe ist zu schwach, um die Valenz des Triphenylmethyls in eine Carboniumvalenz zu verwandeln, es erfolgt dies erst, wenn die Schwefelsäure den Lactonring sprengt und ein Carboniumsulfat bildet:



Hierher gehört auch das gelbe Salzsäuresalz, welches Nietzki und Schröter<sup>1)</sup> aus dem farblosen, lactoiden Diäthyläther des Fluoreseins erhalten haben:

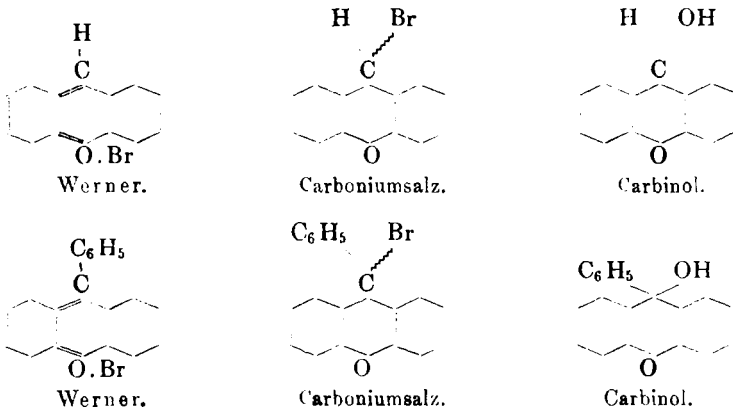


<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 55 [1895].

Dass in diesem Falle Chlorwasserstoff im Stande ist, unter Bildung eines Carboniumsalzes den Lactonring zu sprengen, erklärt sich dadurch, dass der lactoide Diäthyläther ein Abkömmling des stark basischen Phenyl-dianisylcarbinols ist.

### Die Carboxoniumsalze Werner's.

Werner<sup>1)</sup> hat nach dem Vorgange von Kehrman<sup>2)</sup> in den Salzen gewisser Xanthonverbindungen die Existenz von quaternären Oxoniumsalzgruppen angenommen und sie deshalb Carboxoniumsalze genannt. Obgleich ich mit Villiger eine grosse Reihe von Oxoniumsalzen beschrieben habe, ist mir doch diese Art von Vierwerthigkeit des Sauerstoffs immer sehr unwahrscheinlich geblieben, und in der That gestatten auch die obigen Betrachtungen, die Salze von Werner als einfache Carboniumsalze anzusehen, die den Salzen des Triphenylmethyls vollständig entsprechen:



### § 2. Die Carboniumdoppelbindung.

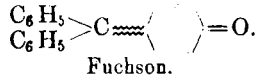
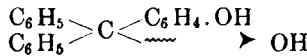
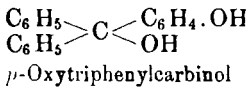
In Bezug auf die Färbung der Triphenylmethanderivate stehen jetzt zwei Punkte vollständig fest. Erstens verdanken die gefärbten Salze des Triphenylcarbinols, sowie seiner Halogen- und Methoxylderivate ihre Färbung der einfachen Carboniumvalenz. Zweitens ist im Fuchson und seinen Derivaten, also im Aurin und im Diaminofuchsonimin (Homolka's Base), der Grund der Färbung in einer chi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3300 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2601 [1899]; 34, 1623 [1901].

noiden Gruppe zu suchen. Es erwächst hieraus die Aufgabe, zu erwägen, ob zwischen diesen beiden Chromophoren ein Zusammenhang besteht, und namentlich, ob die chinoiden Gruppe als Ganzes tinctoriell wirkt oder nur ein bestimmter Theil derselben. Für die letztere Annahme spricht Folgendes: Höchst auffallend ist die rothe Färbung der Fulvene, wenn man sie mit der Färbung des Fuchsons vergleicht. Es ergibt sich daraus, wie Baeyer und Villiger in der fünften Mittheilung aussprechen, dass für das Zustandekommen der Färbung im Fuchson die Anwesenheit des Carbonyls nicht nothwendig ist, eine Auffassung, der Thiele<sup>1)</sup> dadurch schon früher Ausdruck gegeben, dass er die Fulvene gewissermaassen als halbe Chinone betrachtete. Was endlich die Färbung der Fuchsonimine betrifft, so hat Willstätter<sup>2)</sup> aus der Farblosigkeit der von ihm entdeckten Chinon-Imine und -Diimine und ihrer Salze den Schluss gezogen, dass nicht die Gruppe C:NH, sondern eher eine Kohlenstoffdoppelbindung die Ursache der Färbung sei.

Dieser Ansicht von Willstätter trete ich vollständig bei und glaube, dass der Grund der Färbung in den Fulvenen, dem Fuchson und Fuchsonimin in derjenigen Kohlenstoffdoppelbindung zu suchen ist, welche sich zwischen dem Methankohlenstoff und dem chinoiden Ring befindet. Diese Doppelbindung kommt bei der Bildung des Fuchsons aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol durch Loslösung des Carbinolhydroxyls vom Methylkohlenstoff zu Stande; es wird dadurch vorübergehend ein Triphenylmethyl erzeugt, dessen Carboniumvalenz mit einer gewöhnlichen Valenz zu einer eigenthümlichen Doppelbindung verschmilzt, die die Ursache der Färbung ist, und die man daher als Carboniumdoppelbindung bezeichnen und durch einen doppelten Zickzackstrich in der Formel andeuten kann:



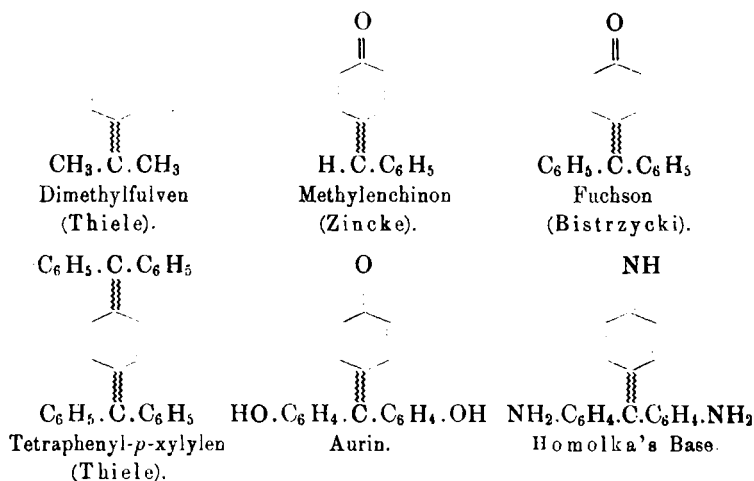
Die entsprechende Doppelbindung in den Fulvenen hat soviel Aehnlichkeit mit der des Fuchsons, dass man sie füglich auch als eine Carboniumdoppelbindung bezeichnen kann, wofür auch der Umstand spricht, dass das Dimethylfulven nach Engler und Frankenstein<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1463 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 4606 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2933 [1901].

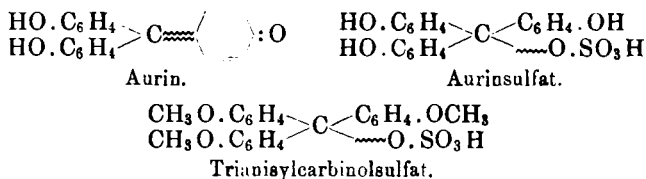
den Sauerstoff der Luft unter Bildung eines Peroxydes absorbiert. Die Hauptrepräsentanten dieser Gruppe sind die folgenden Substanzen:



#### Das Aurin.

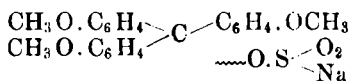
Das Aurin, ein *p*-Dioxyfuchson, enthält ebenso wie die Alkalisalze eine Carbonium-Doppelbindung, die Verbindungen mit Säuren dagegen höchst wahrscheinlich nur die einfache. Folgende Gründe sprechen für die Richtigkeit dieser Ansicht. Die starke Basicität des Aurins Säuren gegenüber ist nicht verständlich, wenn man die chinoide Formel zu Grunde legt. Das Chinon selbst ist nach Baeyer und Villiger sehr schwach basisch, und es bedürfte des experimentellen Beweises, um es plausibel zu machen, dass die chinoide Gruppe ebenso die positiven Eigenschaften des Moleküls concentrirt und verstärkt, wie dies Baeyer und Villiger für die einfache Carboniumbindung in den Salzen der Anisylcarbinole experimentell nachgewiesen und durch das Potenzengesetz in quantitativer Weise festgelegt haben.

Dagegen wird das Verhalten des Aurins vollkommen durchsichtig, wenn man annimmt, dass die Säure sich an die Carbonium-Doppelbindung anlagert und dieselbe unter Bildung eines Salzes der einfachen Carboniumbindung sprengt, ein Vorgang, der nichts Ungewöhnliches an sich hat:

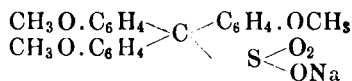




Das Aurinsulfat entspricht ganz und gar dem Sulfat des Trianisylcarbinols, und es erklärt sich dadurch die starke Basicität des Aurins auf das einfachste. Wie das Aurin durch Wasserabspaltung aus dem Trioxytriphenylcarbinol entsteht, so wird es durch Säureaufnahme wieder in ein Derivat des Letzteren zurückgeführt, ein Verhalten, welches ganz den Beziehungen des Kohlendioxyds zur Kohlensäure entspricht. Die Bildung der Bisulfitverbindung des Aurins entspricht ebenfalls dem gleichen Vorgang bei dem Trianisylcarbinol. Letzteres färbt sich mit Bisulfit erst roth und entfärbt sich dann wieder unter Bildung des Natriumsulfonats des Trianisylmethyls. Es beruht diese Erscheinung auf der Doppelnatur der schwefligen Säure. Zuerst bildet sich das rothe Salz mit dem Hydroxyl des Bisulfits, aus dem durch Platzwechsel der Metalle das farblose Natriumsauerstoffsalz der Trianisylmethylsulfonsäure gebildet wird:



rothes Salz



farbloses beständiges Salz.

Die Alkalisalze des Aurins enthalten dagegen eine chinoïde Gruppe, das Chromophor derselben ist die Carboniumdoppelbindung.

## Kapitel II:

Die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Triphenylmethyls.

Während die Constitution der gefärbten Salze des Triphenylmethyls, sowie die von Homolka's Farbbase des Fuchsin als festgestellt betrachtet werden kann, so ist dies für die Farbsalze dieser Gruppe nicht der Fall, wenn auch Baeyer und Villiger in der fünften Mittheilung der Meinung gewesen, dass die Entdeckung der beständigen Fuchsonphenyliline jeden Zweifel in dieser Richtung beseitigt hätte.

Die Anwendung der chinoïden Theorie zur Erklärung des Verhaltens der Fuchsinfarbstoffe begegnet nämlich beim Eingehen in die Einzelheiten Schwierigkeiten, über die man sich meines Erachtens zu leicht hinweggesetzt hat. Dies gilt namentlich für die Erklärung der ausserordentlich starken Basicität der Farbbasen.

Baeyer und Villiger haben in der vierten Mittheilung<sup>1)</sup> gezeigt, dass das Farbsalz des *p*-Monaminotriphenylcarbinols ausserordentlich unbeständig ist, und dass die demselben zu Grunde liegende Base daher sehr schwach ist. Das dem *p*-Diaminotriphenylcarbinol entsprechende Farbsalz (Döbner's Violett) ist dagegen nach der fünften

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 601 [1904].

Mittheilung schon beständiger, wird aber doch noch von kohlenstoffsaurem Natrium leicht zersetzt. Das Fuchsin endlich liefert ein beständiges Carbonat, und seine Farbbase ist daher unvergleichlich viel stärker basisch. Woher stammt nun dieses enorme Anwachsen der Basicität, welches ganz an das Potenzengesetz bei den Salzen der Anisylcarbinole erinnert? Ist es denkbar, dass der Eintritt von ein oder zwei Amidogruppen in die Benzolringe eine so äusserst schwache Base wie die Farbbase des Monaminotriphenylcarbinols in eine so starke verwandeln kann? Wenn dies der Fall wäre, so müsste ja aus dem schwach basischen Monaminotriphenylmethan durch Einführung von zwei Aminogruppen ebenfalls eine starke Base entstehen, was aber durchaus nicht zutrifft, da das *p*-Triaminotriphenylmethan auch nur schwach basisch ist. Es müsste demnach zur Erklärung der starken Basicität der Fuchsinbase die eigenthümliche Natur der Chinoniminogruppe herangezogen werden; seitdem aber Willstätter gezeigt hat, dass Chinon-Imin und -Diimin nur schwach basisch sind, fällt dieses Hilfsmittel fort.

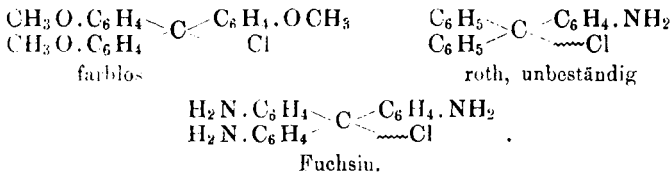
Wenn die Stärke der Basicität der Farbbasen demnach mehr für die Rosenstiehl'sche Formel spricht, so kann in Bezug auf die Intensität und Art der Färbung nur gesagt werden, dass diese Formel die optischen Erscheinungen ebenso gut erklärt wie die chinoide, da die ihr entsprechenden Salze, wie z. B. die des Trijod- und *o*-Trimethoxyl-Derivates des Triphenylcarbinols, in Bezug auf Intensität der Färbung mit den eigentlichen Farbstoffen wetteifern. Die eine intensive Färbung bedingende Gruppe braucht, wie es namentlich das Verhalten des Trijodtriphenylcarbinols zeigt, nicht bei der Salzbildung betheilig zu sein, sondern kann durch ihre blosse Anwesenheit tingierend wirken. Die Schlussfolgerungen, welche J. v. Braun<sup>1)</sup> aus seinen interessanten Beobachtungen über das Verhalten des Malachitgrüns, in welchem zwei Methylgruppen durch Cyan ersetzt sind, gezogen hat, können daher nicht mehr aufrecht erhalten werden. J. v. Braun fand, dass das Dicyandimethyldiaminotriphenylcarbinol eine sehr schwache Base ist und roth gefärbte Salze liefert, und folgerte aus diesem Unterschied der Färbung einen Unterschied in der Constitution, indem er annahm, dass beim Malachitgrün der Stickstoff bei der Salzbildung betheilig sei, während er dem rothen Salz der Cyanverbindung die Rosenstiehl'sche Formel zuertheilte. Diese Erscheinungen lassen sich aber nach dem oben Gesagten eben so gut erklären, wenn man annimmt, dass die durch den Eintritt von Cyan an die Stelle von Methyl total veränderte Dimethylaminogruppe einen anderen optischen Effect ausübt als die ursprüngliche.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 633 [1904].

Der Stand der Frage ist demnach so, dass man die beiden Formeln zum mindesten als gleichberechtigt anerkennen und zugeben muss, dass gewichtige Gründe für die Richtigkeit der Rosenstiehl'schen Formel sprechen. Denkbar wäre allerdings noch, dass beide Formeln richtig sind, indem die Farbstoffe bald chinoïd, bald nicht chinoïd constituirte sein könnten, ohne deshalb einen in die Augen fallenden Farbenunterschied zu zeigen. Dass es in dieser Gruppe überhaupt chinoïde Farbstoffe giebt, zeigt das Verhalten einer alkalischen Aurinlösung.

#### Die Bildung von Fuchsin aus Rosanilin.

Diese Reaction verläuft so wie die Bildung des Trianisylmethylchlorids aus dem Trianisylcarbinol. Während aber das Trianisylmethylchlorid farblos und kein Salz ist, ist das Fuchsin ein gefärbtes Salz. Der Grund liegt in der starken Positivität des Triaminotriphenylmethyls, welche bewirkt, dass die gewöhnliche Valenz des Methylkohlenstoffs zu einer Carboniumvalenz wird. Bei dem Monaminotriphenylcarbinol findet dies auch schon statt, indessen ist dieses roth gefärbte Salz wegen der geringeren Basicität des Monaminotriphenylmethyls noch so unbeständig, dass es schon durch Wasser zerlegt wird:



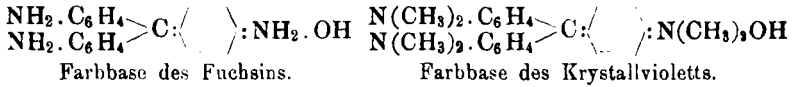
Das farblose Trianisylmethylchlorid verhält sich daher zu den gefärbten, die Aminogruppe enthaltenden Chloriden, wie das Phenolphthaleïn zu seinem gefärbten Natriumsalz; in beiden Fällen wird die Färbung durch das stärker Positivwerden des Triphenylmethyls bewirkt.

Das Krystallviolett erhält folgende, der des Fuchsins entsprechende Formel:  $((\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{Cl}$ .

#### 2. Die Einwirkung von Alkali auf Fuchsin und Krystallviolett.

Fuchsin und Krystallviolett verhalten sich so ausserordentlich ähnlich, dass man geneigt sein muss, den Farbbasen beider eine übereinstimmende Constitution zuzuschreiben. Da die ältere Theorie hierzu nicht im Stande war, hat Hantzsch den Versuch gemacht, auf Grund seiner Theorie der Umlagerung von Basen in Pseudobasen, die fehlende

Uebereinstimmung herbeizuführen, indem er die Basen folgendermassen formulirte:



Baeyer und Villiger haben darauf in der fünften Mittheilung bezweifelt, dass so gebrechliche Gebilde eine gewisse, von Hantzsch aus der Leitfähigkeit einer mit Alkali versetzten Lösung der Farbstoffe abgeleitete Beständigkeit haben könnten. Indessen lassen sich die Resultate von Hantzsch leicht erklären, wenn man die Rosenstiel'sche Formel zu Grunde legt. Das primäre Product der Einwirkung von Alkali auf die Farbstoffe muss dann ein Carboniumhydroxyd von stark basischen Eigenschaften sein:



Wenn die physikalischen Versuche von Hantzsch beweisen, dass den Farbbasen eine gewisse, wenn auch beschränkte Beständigkeit zukommt, so muss zur Umformung des positiven gefärbten Triaminotriphenylmethyls in das ungefärbte gewöhnliche und nicht metallische eine gewisse Zeit erforderlich sein. So befremdend dieser Schluss auf den ersten Blick auch scheint, so gewinnt er doch an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich daran erinnert, dass die farblosen Derivate der Anilinfarbstoffe, wie die Carbinole und Aether derselben eine grosse Neigung sich zu färben besitzen. Es geht daraus hervor, dass das enorm positive Triaminotriphenylmethyl eine starke Tendenz besitzt, sich aus der nicht gefärbten, inactiven Form zu bilden, woraus folgt, dass die gefärbte Form der Umformung einen gewissen Widerstand entgegensetzt.

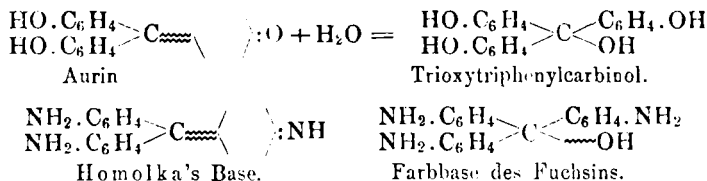
Dieser Widerstand macht die Anilinfarbstoffe für die Färberei brauchbar, weil, wenn er fehlte, die damit gefärbten Zeuge noch schneller verbleichen würden, als es so schon der Fall ist. Derselbe hängt aber mit der Intensität der Färbung nicht zusammen, da das an der Grenze der Fähigkeit, Salze zu geben, stehende Trijodtriphenylcarbinol, welches schwächer basisch ist als Triphenylcarbinol, ein Sulfat von den optischen Eigenschaften des Fuchsins liefert. Man kann daher den für die Theorie der Farbstoffe wichtigen Satz aufstellen: »Die Intensität der Färbung hängt nicht mit der Basicität zusammen, Letztere bedingt aber die Dauerhaftigkeit des Farbstoffs.«

Das Endproduct der Einwirkung von Alkali auf die beiden Farbstoffe ist das Carbinol, es findet schliesslich die Umwandlung des Carboniumhydroxyds in ein gewöhnliches Hydroxyd statt. Man kann dies auch so ausdrücken, dass eine Base in die zugehörige

Pseudobase verwandelt wird, aber nicht im Sinne von Hantzsch, welcher diese Umwandlung durch ein Wandern des Hydroxyls vom Stickstoff zum Kohlenstoff erklärt.

### 3. Homolka's Base.

Das Fuchsin unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Krystallviolett, dass es bei der Einwirkung von Alkali ein Zwischenproduct liefert: Homolka's Base. Dieses gelangt indessen nur zur Abscheidung, wenn man entweder in concentrirter Lösung arbeitet oder die Flüssigkeit mit Aether oder einer ähnlich wirkenden Substanz ausschüttelt. Hantzsch nimmt nun an, dass in der Lösung die Farbbase enthalten ist, welche nur durch die wasserentziehende Wirkung der Natronlauge oder des Aethers in ein Anhydrid, Homolka's Base, umgewandelt wird. Ich bin jetzt geneigt, der modificirten Ansicht von Hantzsch beizutreten, welche im Licht der neuen Theorie etwas sehr Einleuchtendes hat. Homolka's Base ist nämlich ein vollkommenes Analogon des Aurins, und man kann mit Hantzsch annehmen, dass die Leichtigkeit mit der sich Homolka's Base in Wasser löst, sowie die fuchsinrothe Färbung der Lösung den Vorgang der Lösung mit einer Aufnahme von Wasser verknüpft erscheinen lassen, gerade ebenso wie in der wässrigen Lösung des Aurins das Vorhandensein von Trioxytriphenylcarbinol angenommen werden kann:



Von den Reactionen der Homolka'schen Base ist besonders die Leichtigkeit bemerkenswerth, mit der sie schon durch Kochsalz in Fuchsin übergeführt wird, und die Baeyer und Villiger veranlasste, sie als die eigentliche Farbbase zu betrachten. Nach der Carboniumtheorie beruht die Fuchsinbildung auf der Sprengung der Carboniumdoppelbindung durch Addition von Salzsäure, nach der chinoïden auf der Bildung eines Imoniumsalzes. Man hat hier also vielleicht ein ähnliches Verhältniss vor sich, wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Rosanilin, wobei sich zuerst das farblose Ammoniumsalz und dann das gefärbte Fuchsin bildet. Ob in diesem Fall das eine oder das andere Salz, oder ein tautomeres Gemisch entsteht, bleibt wie oben erwähnt, vorläufig dahingestellt.

Aus den obigen Betrachtungen geht hervor, dass das Rosanilin in zwei Formen, einer basischen gefärbten und einer schwach basischen ungefärbten, existiert, wenn zwei Voraussetzungen zutreffen. Diese sind erstens, dass das Fuchsin die Rosenstiehl'sche Formel besitzt, und zweitens, dass die von Hantzsch beobachteten Leitfähigkeiten eines Gemisches des Farbsalzes mit einem Molekül Aetznatron das Vorhandensein von gefärbten Farbbasen beweisen. Hiermit ist die oben gestellte Aufgabe gelöst, indem die Möglichkeit der Existenz zweier gleich zusammengesetzter, aber in ihrem Verhalten gänzlich verschiedener Rosaniline dargethan ist, und es bleibt nun nur noch übrig, durch weitere Experimentaluntersuchungen die Richtigkeit der beiden Voraussetzungen streng zu beweisen.

### Kapitel III.

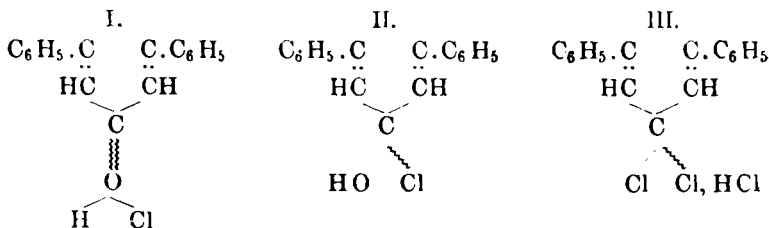
#### Dibenzalaceton.

Was die gefärbten Salze des Dibenzalacetons betrifft, so ist es bei der Aehnlichkeit zwischen der Constitution des Letzteren und der Fulvene höchst wahrscheinlich, dass der Grund der Färbung ebenfalls in einer einfachen oder doppelten Carboniumbindung zu suchen ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Die Doppelbindung des Carbonyls kann entweder durch Anlage-  
 rung von Salzsäure an den Sauerstoff zu einer der Carboniumdoppel-  
 bindung ähnlichen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung führen, oder es  
 addirt sich die Chlorwasserstoffsäure zu dem Carbonyl, aber nicht zu  
 einer Verbindung  $\text{C} < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$ , sondern zu der isomeren Carboniumver-

bindung  $\text{C} < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$ , sodass man für das Salz zwischen folgenden For-  
 meln zu wählen hat:



Die zweite Formel erklärt besonders gut die Leichtigkeit der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf das Salz. Das gebildete Dichlorid ist farblos, weil es keine Carboniumbindung enthält; es giebt aber mit Chlorwasserstoff ein gelbes Additionsproduct, was an das Verhalten der farblosen Chloride der Anisylcarbinole erinnert, sodass man geneigt sein kann, diesem Additionsproduct die Formel III zuzuschreiben.

Von den üblichen Anschauungen unterscheidet sich diese Hypothese dadurch, dass sie zur Erklärung der Activität keine doppelte Bindung und keine »Spannung« nöthig hat, da die Salze des Triphenylmethyls ausserordentlich activ sind, ohne eine Doppelbindung zu enthalten, und Wasserstoff und Bisulfit genau wie ungesättigte Verbindungen addiren. Die Carboniumbindung ist gewissermaassen eine einfache Doppelbindung«.

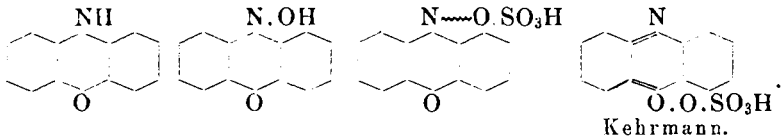
#### Kapitel IV: Azoniumverbindungen.

Der Stickstoff büsst seine Fähigkeit, Ammoniumverbindungen zu bilden, völlig ein, wenn im Ammoniak alle drei Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt werden, da das Triphenylamin sich weder mit Mineralsäuren noch mit Pikrinsäure verbindet. Ersetzt man im Triphenylamin ein Phenyl durch Wasserstoff, so wird eine schwache Base, das Diphenylamin, gebildet. Denkt man sich indessen an Stelle des Phenyls ein Hydroxyl gesetzt, so ist anzunehmen, dass dieser Körper, das  $\beta$ -Diphenylhydroxylamin, ebensowenig zur Bildung eines Ammoniumsalzes geeignet ist, wie die Ausgangssubstanz. Dieses  $\beta$ -Diphenylhydroxylamin ist nun ein Analogon des Triphenylcarbinols, und in Folge dessen wird es im Stande sein, mit Säuren Salze zu bilden, in denen nicht eine substituirte Ammoniumgruppe, sondern eine substituirte Aminogruppe die Rolle des Metalles spielt. Nennt man die in Betracht kommende Valenz Azoniumvalenz und bezeichnet sie ebenso wie die Carboniumvalenz mit einem Zickzackstrich, so gestalten sich die Formeln des  $\beta$ -Diphenylhydroxylamines, sowie seines Sulfates folgendermassen:



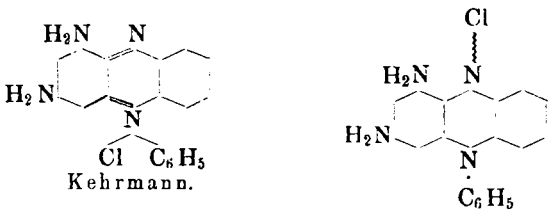
Es ist möglich, dass dieses Sulfat in der blauen Lösung enthalten ist, die man erhält, wenn man der Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure ein wenig salpetrige Säure hinzu-setzt. Greifbar werden aber die Azoniumverbindungen, wenn im Diphenylamin die beiden Phenylgruppen durch Zwischenschaltung von Sauerstoff eine grössere Beständigkeit erhalten. Eine solche Substanz ist das unter dem Namen Phenoxazin bekannte Derivat des Diphenylamins, welches durch Oxydation in ein Azoniumsalz des dreiwertigen Stickstoffs

übergeführt werden kann. Kehrman<sup>1)</sup> hat, von dem Wunsche, die Färbung der Phenoxazoniumsalze von einer chinoiden Gruppe ableiten zu können, bewogen, in denselben ein vierwerthiges Sauerstoffatom angenommen, dem er ganz ungewöhnliche Eigenschaften beigelegt hat, und Werner ist dieser Ansicht, wie oben erwähnt, für die Klasse der Carboxoniumsalze beigetreten. Ich halte indessen diese Interpretation für unbegründet und finde es unvergleichlich viel wahrscheinlicher, dass bei der Oxydation des Phenoxazins ein Abkömmling des Hydroxylamins gebildet wird, entsprechend folgenden Formeln:



Der dreiwertige Stickstoff spielt offenbar in dem Diphenylhydroxylamin eine ähnliche Rolle, wie der vierwertige Kohlenstoff in dem Triphenylcarbinol, und liefert mit starken Säuren Salze, in denen die dritte Valenz metallartig wird.

Dasselbe gilt für den Azoxonium-, den Azthionium- und den Azonium-Farbstoff Kehrmann's<sup>2)</sup>. Letzteren formulire ich folgendermassen:



Die Analogie zwischen dem dreiwertigen Stickstoff und dem Kohlenstoff lässt sich aber noch weiter verfolgen. Wie in dem Fuchson die Färbung durch das mit zwei Phenylgruppen verbundene Methylenkohlenstoffatom, so ist sie in dem Chinonphenylimin durch das mit einem Phenyl verbundene Stickstoffatom bedingt:



Endlich kann der dreiwertige Stickstoff aber auch eine gefärbte Azoniumdoppelbindung liefern; diese ist im Azobenzol enthalten. Man könnte hiergegen einwenden, dass die entsprechende Kohlenstoffverbindung, das Tetraphenyläthylen, ungefärbt ist, indessen darf hier-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1623 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2611 [1899].



auf nicht zu viel Gewicht gelegt werden, weil die Kohlenstoffdoppelbindung nur unter ganz bestimmten Umständen in die gefärbte Carboniumdoppelbindung übergeht. Das Azobenzol wäre demnach folgendermaassen zu formuliren:



#### Experimentelles.

Ueber halogenhaltige Derivate des Triphenylcarbinols liegt nur eine Angabe von Gomberg<sup>1)</sup> vor, welcher die Monoverbindungen durch Condensation von Benzophenonchlorid mit Chlor-, Brom- und Jod-Benzol hergestellt hat. Eine Trichlorverbindung erhielt er durch Condensation von Chlorbenzol mit Kohlenstofftetrachlorid. Da das Chlorid derselben aber bei 146—148° schmilzt, während das Chlorid des weiter unten beschriebenen *p*-Trichlortriphenylcarbinols den Schmp. 113° besitzt, kann der Gomberg'sche Körper nicht ein Tri-*p*-derivat sein. Ein Trijodderivat darzustellen, gelang diesem Chemiker nicht, er kündigt aber weitere Versuche über diesen Gegenstand an.

Da Hr. Gomberg bei seinen Versuchen ganz andere Zwecke verfolgt als ich, habe ich den Abschluss derselben nicht abwarten wollen und bin daran gegangen, das *p*-Trichlor- und das *p*-Trijod-Triphenylcarbinol darzustellen. Ersteres erhielt ich nach der Grignard'schen Methode durch Einwirkung von der Magnesiumverbindung des *p*-Chlorjodbenzols auf *p*-Chlorbenzoësäuremethylester, Letzteres durch Ersatz der drei Aminogruppen im Pararosanilin durch Jod. Ich möchte aber Hrn. Gomberg bei der Ausführung seiner schönen Arbeiten über Triphenylmethyl nicht hinderlich sein und stelle ihm deshalb die weiter unten beschriebenen Substanzen und Methoden für seine Zwecke zur Verfügung.

#### *p*-Trichlor-triphenylcarbinol.

Diese Substanz lässt sich leicht aus *p*-Chlorjodbenzol und *p*-Chlorbenzoësäuremethylester nach der Grignard'schen Methode darstellen.

Darstellung von *p*-Chlorjodbenzol nach Knoevenagel. 15 g *p*-Chloranilin (Kahlbaum) werden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und 20 g concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird mit 20 g Amylnitrit auf einmal versetzt und darauf gesehen, dass die Temperatur nicht über 20° steigt. Nach ¼ Stunde beginnt die Ausscheidung des krystallisirten Diazoniumsulfates, nach 2 Stunden ist die gesammte Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und mit Alkohol-Aether gewaschen wird. Das Sulfat wird darauf in wenig Wasser gelöst und in eine 40° warme Lösung von 30 g Jodkalium in 60 g Wasser eingetragen, wobei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1633 [1904].

sich unter stürmischer Gasentwicklung ein braunes, bald erstarrendes Oel abscheidet. Zur Reinigung wird das mit Bisulfit und Natronlauge gewaschene Product im Vacuum destillirt. Sdp.  $100^{\circ}$  bei 13 mm Druck. Schmp. Beilstein-Kurbatow  $56^{\circ}$ .

Darstellung von *p*-Trichlor-triphenylcarbinol nach Grignard. 3 g Magnesiumspähne mit 30 g Chlorjodbenzol und 150 g Aether in gewöhnlicher Weise behandelt, nach Auflösung des Magnesiums eine Lösung von 9 g *p*-Chlorbenzoësäuremethylester (Kahlbaum) in 50 g Aether zugetropft, 4—5 Stunden bis zum Sieden erbitzt. Es findet keine Abscheidung statt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Masse nach Abdestilliren des Aethers mit Wasserdampf behandelt. Das erhaltene dicke, gelbliche Oel wird in Ligroïn gelöst, woraus es sich in Krystallkrusten abscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird es in Aether gelöst, mit dem vierten Theil des Gewichts Thierkohle versetzt, der Aether abdestillirt und die Thierkohle mit Ligroïn extrahirt, woraus es sich in concentrisch vereinigten Nadeln oder in grossen prismatischen Krystallen ausscheidet. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von kaltem Ligroïn. Schmp.  $98-99^{\circ}$ .

0.1800 g Sbst.: 0.4155 g  $\text{CO}_2$ , 0.0590 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2762 g Sbst.: 0.3271 g AgCl beim Glühen mit Kalk im Rohr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{OCl}_3$ . Ber. C 62.72, H 3.61, Cl 29.26.

Gef. » 62.94, » 3.66, » 29.27.

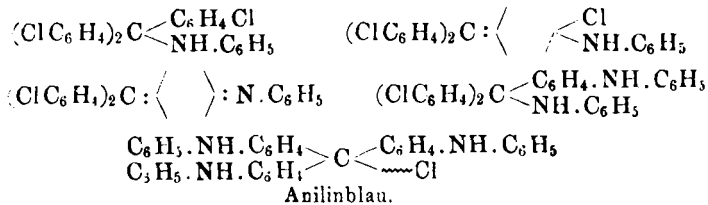
Das Trichlorderivat des Triphenylcarbinols verhält sich Schwefelsäure gegenüber ähnlich wie die Muttersubstanz, unterscheidet sich aber davon durch geringere Basicität, etwas rothere Färbung der Lösung und grosses Krystallisationsvermögen des Sulfats. Am leichtesten erhält man Letzteres krystallisirt, wenn man eine Lösung des Carbinols in Jodmethyl mit einer entsprechenden Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es krystallisirt in braunen Prismen mit schwachem, grünen Metallglanz und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt.

Um den Beweis zu führen, dass bei der Salzbildung keine chinoïde Umlagerung eintritt, habe ich 0.1 g Substanz in 5 g Eisessig gelöst, mit 5 g 50-proc. Eisessig-Schwefelsäure und 0.2 g Silberacetat versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde die orangegefärbte Flüssigkeit mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und die wässrige Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Das Silbersulfat ging vollständig in Lösung, es war also kein Chlorsilber gebildet. Das ätherische Extract lieferte bei der Verarbeitung die unveränderte Substanz zurück.

Ogleich unter diesen Umständen keine chinoïde Umlagerung trotz der Farberscheinungen zu constatiren ist, tritt dieselbe doch bei höherer Temperatur anderen Reagentien gegenüber zu Tage. So färbt sich die Substanz beim Erhitzen mit Bernsteinsäure orange und wird alkalilöslich und zwar mit violetter Farbe, sodass hier also offenbar

eine Aurinbildung stattfindet. Die Reaction scheint indessen nicht glatt zu verlaufen und wurde nicht weiter verfolgt, weil die entsprechende Reaction mit Anilin sehr leicht vor sich geht und zu dem äusserst charakteristischen, krystallisirten Pikrat des Triphenylosanilins führt.

Erwärmt man das Trichlortriphenylcarbinol mit einem Gemisch von 1 Theil salzsaurem Anilin und 2 Theilen Anilin auf dem Wasserbade, so färbt sich die Masse erst grün und später blau. Schneller verläuft die Reaction bei 140°. Nach Verjagen des Anilins durch Zusatz von Natronlauge und Ausdampfen, zeigt der Rückstand, in Benzol gelöst, auf Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol die äusserst charakteristische Reaction des Triphenylosanilins, welche in der fünften Mittheilung<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben worden ist. Da Anilin auf Chlorbenzol ohne Wirkung ist, erklärt sich diese Reaction nur durch die dreifache Wiederholung einer chinoiden Umlagerung, etwa folgendermaassen:



#### *p*-Trichlor-triphenylmethylchlorid.

Das *p*-Trichlortriphenylcarbinol wird mit etwa 10 Theilen Chloracetyl eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und das Acetylchlorid dann verjagt. Den Rückstand krystallisirt man aus Ligroin um, worin es noch leichter löslich ist als das Carbinol. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 113° und ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Analytisch wurde nur das labile Chlor bestimmt und zwar durch Lösen in Alkohol-Aether und Fällen des Chlorsilbers mit alkoholischem Silbernitrat. Es wurde darauf Wasser hinzugesetzt und das Chlorsilber schliesslich mit Aether-Alkohol ausgewaschen.

0.3017 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cl}_3.\text{Cl}$ . Ber. Cl 9.21. Gef. Cl 9.30.

Versetzt man eine Chloroform- oder Benzol-Lösung des Chlorids mit Zinntetrachlorid, so fällt das Doppelsalz sofort in salmiakähnlichen Krystallen aus, die der Chromsäure ähnlich sehen und eine rothe Farbe mit blauer Oberflächenfarbe zeigen. Wasser zersetzt diese Verbindung augenblicklich.

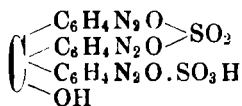
<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2872 [1904].

*p*-Trijod-triphenylcarbinol.

Die Darstellung dieser Verbindung nach der Grignard'schen Methode gelingt nicht, weil das Magnesium sich in der ätherischen Lösung des *p*-Dijodbenzols mit einer öligen Schicht bedeckt, welche die weitere Einwirkung des Metalles verhindert. Dagegen gelingt der Ersatz der drei Aminogruppen in dem Pararosanilin durch Jod, wenn man das isolirte Diazoniumsulfat auf Kaliumtrijodid einwirken lässt.

Darstellung des Tridiazoniumsulfats des Pararosanilins. Zur Darstellung des Sulfats nach der Methode von Knoevenagel muss man anstatt des Aethylalkohols Methylalkohol anwenden, weil die Zwischenproducte der Reaction in Ersterem so unlöslich sind, dass eine vollständige Diazotirung verhindert wird. 10 g Pararosanilin werden mit 300 g Methylalkohol übergossen und 80 g concentrirte Schwefelsäure unter Kühlung allmählich zugesetzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur setzt man 40 g Amylnitrit auf einmal hinzu und sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 25° steigt. Nach einer Stunde etwa beginnt die Ausscheidung des Diazoniumsalzes in kurzen, dicken, verwachsenen Prismen. Da das Sulfat in Methylalkohol ziemlich leicht löslich ist, setzt man noch das gleiche Volumen Aethylalkohol in kleinen Portionen hinzu, indem man immer wartet, bis die entstandene, durch Abtropfen verursachte Trübung sich in Krystalle verwandelt hat. Die Operation erfordert etwa 2–3 Stunden und wird zweckmässig in einer dickwandigen Flasche mit weiter Oeffnung vorgenommen, weil die Krystalle oft fest an den Wandungen haften. Die Substanz wird darauf abgesaugt und erst mit Aethylalkohol dann mit Aether gewaschen.

Das so dargestellte Triazoniumsulfat stellt ein gelblich weisses, ganz trocknes Krystallpulver dar, welches an der Luft nicht zerfliesst und sich im trocknen Zustande länger als eine Woche unverändert aufbewahren lässt. Das Salz ist nicht explosiv und verpufft bei Berührung mit einem glimmenden Spahn wie Schiesspulver, aber ohne Feuererscheinung unter Erzeugung eines weissen Rauches von Schwefelsäure und Hinterlassung einer voluminösen, metallisch grünglänzenden Masse, die sich leicht mit rother Farbe in Wasser löst und ihrem Verhalten nach wahrscheinlich eine Sulfosäure des Aurins ist. In Wasser löst sich das Diazoniumsulfat in jedem Verhältniss, die verdünnte Lösung färbt sich beim Erhitzen orange und scheidet dann unter Gasentwicklung concentrisch gruppirte Nadeln von anscheinend reinem Aurin ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ 20 g Sulfat aus 10 g Rosanilin. Das Tridiazoniumsulfat des Rosanilins hat folgende Zusammensetzung:



0.3010 g Sbst.: 0.2630 g SO<sub>3</sub>Ba; 0.2975 g Sbst.: 0.2584 g SO<sub>3</sub>Ba.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 11.99. Gef. S 11.95, 11.88.

Darstellung des *p*-Trijod-triphenylcarbinols. Wenn man die Lösung des Diazoniumsulfats nach dem üblichen Verfahren in eine auf 40° erwärmte Jodkaliumlösung giesst, verläuft die Reaction zwar anscheinend regelmässig, beim Verarbeiten der ausgeschiedenen, pulverförmigen, braunen Masse resultirt aber nur ein Product, aus dem nichts Krystallisirbares erhalten werden konnte. Die Ueberlegung, dass eine Verlangsamung des Verlaufes der Reaction bei der complicirten Natur des Moleküls günstig wirken würde, gab Veranlassung anstatt des Kaliumjodides das Trijodid anzuwenden, weil die Perjodide der Diazoniumverbindungen beständiger sind als die einfachen. In der That gelangt man auf diesem Wege zum Ziele.

Eine Lösung von 20 g des Diazoniumsulfates in wenig Wasser wird in eine mit 60 g Jod versetzte Lösung von 40 g Jodkalium in 40 g Wasser, welche sich in einem Zweiliterkolben befindet, unter Umschwenken und Eiskühlung eingetragen. Darauf wird ein Dampfstrom in den Kolben eingeleitet, wodurch die entstandene, metallisch graue, schwammige Masse unter allmählicher Gasentwicklung in ein dunkles, schweres Oel verwandelt wird, das beim Erkalten zu einem schweren harten Kuchen erstarrt. Wegen der grossen Menge des mit dem Dampfe übergelassenen Jodes ist ein weites Kühlrohr erforderlich. Zur Reinigung wird das Rohproduct in Aether gelöst; mit Bisulfit und Natronlauge gewaschen. Was die Reindarstellung des Trijodtriphenylcarbinols betrifft, so kann dieselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Holzgeist unter Anwendung von Thierkohle erfolgen, indessen ist dieses Verfahren mit so grossen Verlusten verknüpft, dass ich noch mit Versuchen zur Verbesserung der Reinigungsmethode beschäftigt bin<sup>1)</sup>.

Aus Holzgeist krystallisirt die Substanz in langen, farblosen Nadeln oder Prismen, die Krystallmethylalkohol enthalten, der schon an der Luft allmählich entweicht. Ebenso krystallisirt es aus Benzol in Verbindung mit dem Lösungsmittel in dicken Prismen. Am besten erhält man Krystalle der reinen Substanz, wenn man eine ätherische Lösung der von Benzol oder Methylalkohol befreiten Krystalle mit Ameisensäure vom specifischen Gewicht 1.20 im Ueberschuss versetzt und den Aether abdestillirt. Das Trijodtriphenylcarbinol wird so in Form farbloser, fast quadratischer Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163°.

0.1783 g Sbst.: 0.2348 g CO<sub>2</sub>, 0.0388 g H<sub>2</sub>O.

Die Jodbestimmung wurde durch Glühen mit Soda ausgeführt.

0.1957 g Sbst.: 0.2152 g AgJ. — 0.2211 g Sbst.: 0.2425 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>OJ<sub>3</sub>. Ber. C 35.92, H 2.05, J 59.51.

Gef. » 35.91, » 2.41, » 59.42, 59.26.

Von den Salzen des Trijodtriphenylcarbinols ist das Sulfat besonders charakteristisch. Man erhält es am schönsten krystallisirt,

<sup>1)</sup> Eine gute Methode zur Reinigung ist inzwischen gefunden worden.

wenn man die Lösung des Carbinols in Jodmethyl mit einer etwa entsprechenden Menge concentrirter Schwefelsäure verrührt. Es scheiden sich dann metallisch grünlänzende Krystalle aus, die dem Fuchsin zum Verwechseln ähnlich sehen, während die Lösung eine violette Färbung annimmt, die etwas bläulicher ist als die Fuchsinlösung. Uebrigens gelingt die Darstellung des krystallisirten Sulfates ebenso gut in Chloroform, Benzol und in jedem ähnlichen Lösungsmittel. Was die Zusammensetzung dieses Sulfates und der anderen, in dieser Abhandlung erwähnten Salze betrifft, so wird darüber in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

Zum Nachweis, dass auch bei der Bildung des so intensiv gefärbten Sulfates das Trijodtriphenylcarbinols keine chinoide Umlagerung stattfindet, wurde genau ebenso verfahren, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung. 0.1 g Substanz mit 0.2 g Silbernitrat in 25-procentiger Schwefelsäure zusammengebracht, bildeten nach 24-stündigem Stehen keine Spur von Jodsilber, während das Trijodtriphenylcarbinol vollständig unverändert wiedergewonnen werden konnte. Das Silbersalz wurde in diesem Falle mit Ammoniak in Lösung gebracht.

Merkwürdiger Weise wird das Trijodtriphenylcarbinol beim Erhitzen mit Bernsteinsäure nicht in eine aurinartige Substanz verwandelt, während die Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin genau wie beim Trichlorderivat unter Bildung von Anilinblau verläuft.

#### *p*-Trijod-triphenylmethylchlorid.

Darstellung wie beim Chlorid des Trichlortriphenylcarbinols angegeben. Krystallisirt am besten aus einer mit Ligroin versetzten Chloroformlösung. Kleine, diamantglänzende Prismen, Schmp. 180° unter Zersetzung.

Die Bestimmung des labilen Chlors erfolgte wie oben angegeben.

0.3725 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

$C_{19}H_{19}J_3.Cl$ . Ber. Cl 5.40. Gef. Cl 5.57.

Zinntetrachlorid bewirkt in der Chloroform- oder Benzol-Lösung des Chlorids die Fällung eines rothen Krystallpulvers, welches grünen Metallglanz zeigt. Die Flüssigkeit nimmt dabei Fuchsinfarbe an. Das Doppelsalz wird von Wasser sofort zersetzt.

Zum Schluss sage ich Hrn. Dr. Richard Hallensleben, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit auf das trefflichste unterstützt hat, meinen besten Dank.