

**254. M. Gomberg: Über Triphenylmethyl.**

[XVI. Mitteilung: Tautomerie in der Triphenylmethan-Reihe.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1907; vorgetragen in der Sitzung am 15. April  
von Hrn. P. Jacobson).

In ihrer letzten Mitteilung über Triphenylmethyl haben Gomberg und Cone<sup>1)</sup> gezeigt, daß molekulares Silber aus *p*-halogenierten Triphenylmethylchloriden nicht allein das Carbinol-Chlor, sondern auch zwischen etwa einem halben und einem ganzen Atom liegende Mengen von Ring-Halogen herausnimmt. Hieraus wurde dann der Schluß gezogen, daß die halogenierten Analogen des Triphenylmethyls und weiterhin auch das Triphenylmethyl selbst, in irgend einer Art chinoid konstituiert sein müssen. Das Auftreten glänzender Farbnerscheinungen bei der Reaktion zwischen molekularem Silber und den Carbinolchloriden wurde ebenfalls auf die Entstehung eines chinoiden Körpers zurückgeführt, und im Anschluß hieran noch der weitere Schluß gezogen, daß auch alle übrigen gefärbten Derivate der Triphenylmethanreihe, einschließlich der eigentlichen Farbstoffe dieser Gruppe, chinoider Konstitution besitzen. Da die verschiedenen, in den letzten Jahren aufgestellten Theorien, wie die Halochromie-, Ionisation-, Carboniumvalenz-Theorie usw., im Gegensatz zu dieser allgemeineren Auffassung stehen, so ist es der Zweck der vorliegenden Mitteilung, einige Resultate bekannt zu geben, welche die Theorie einer chinoiden Struktur für alle gefärbten Derivate der Triphenylmethan-Reihe in recht befriedigender Weise stützen.

**I. Tautomerie der Carbinolsulfate.**

Wird eine Benzollösung des Triphenylmethylchlorids oder eines seiner Analogen mit festem Silbersulfat vermischt, so bedeckt sich letzteres alsbald mit einer gefärbten, unlöslichen Schicht: dem Sulfat des Carbinols. Die Intensität der Färbung differiert bei den einzelnen Verbindungen, in jedem Fall aber sind die erhaltenen Sulfate in Benzol nur wenig oder gar nicht löslich. Es ist deshalb, falls man das gesamte Carbinolchlorid zur Umsetzung bringen will, unumgänglich nötig, das Gemisch beträchtliche Zeit zu schütteln, damit immer wieder neue Mengen Silbersulfat mit ihrer Oberfläche zur Einwirkung gelangen. Die Trennung des so gewonnenen Carbinolsulfats von den Silbersalzen bringt in mancher Hinsicht experimentelle Schwierigkeiten mit sich; hauptsächlich sind diese bedingt durch die Unlöslichkeit der Sulfate in den gebräuchlichen Solventien, sowie in ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit gegen die Luftfeuchtigkeit. Spuren von Wasser, Äther,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3274 [1906].

Alkohol und zahlreicher anderer organischer Solvenzien zersetzen die Sulfate äußerst rasch unter Hydrolyse. Aus diesen Gründen wurde die tatsächliche Isolierung dieser Sulfate bis auf weiteres vertagt; durch ein indirektes Verfahren ließ sich aber beweisen, daß sie in Wirklichkeit existieren. Den einfachsten Vertreter dieser Reihe von Salzen, das Triphenylmethylsulfat, haben Gomberg und Cone<sup>1)</sup> bereits vor einiger Zeit beschrieben.

Alle erforderlichen Reagenzien für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche müssen sorgfältig getrocknet werden. Das Silbersulfat wurde aus Silbernitrat und neutralem Natriumsulfat bereitet, damit jede Spur von Schwefelsäure vermieden blieb, denn diese übt, wie noch weiter unten zu zeigen sein wi. <sup>1</sup> auf den Verlauf der Umsetzung den größten Einfluß aus.

Die in fast allen Fällen benutzte Darstellungsmethode der Carbinolsulfate bestand in folgendem: Eine abgewogene Menge Carbinolchlorid (0.5—1 g) wurde in ein zuvor sorgfältig getrocknetes Reagenrohr gebracht und eine bestimmte Quantität Silbersulfat (2—5 g) hinzugegeben. Dann wurde das obere Ende des Rohres etwas ausgezogen und nach dem Einfließenlassen von 10—15 cm des erforderlichen Lösungsmittels zugeschmolzen. Hiernach wurde das Rohr auf der Maschine bei Zimmertemperatur oder auch in einem Thermostaten bei 50° geschüttelt. Schien in dieser Weise die Reaktion zum Abschluß gekommen zu sein, so wurde das Rohr geöffnet, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mittels einer Pipette abgehoben und der silberhaltige Rückstand von anhängendem gefärbtem Sulfat durch Hydrolysieren des letzteren mittels Äther befreit, in welchem die sich hierbei bildenden Carbinole sämtlich löslich sind. Dann wurde das überschüssige Silbersulfat durch Auswaschen mit heißem Wasser entfernt und das Silberhaloid in kaltem Ammoniak aufgenommen, und zwar in verdünntem Ammoniak, wenn Silberchlorid, und in konzentriertem Ammoniak, wenn Silberbromid vorlag. Auf diesem Wege konnten die Silberhalogenide völlig von organischer Substanz befreit werden. Die filtrierte ammoniakalische Lösung wurde dann konzentriert, mit Salpetersäure angesäuert und mit Hilfe eines Asbestfilterrohres filtriert. Das Brom wurde in der Weise bestimmt, daß man das Bromid im Chlorstrom schmolz und den hierbei eintretenden Gewichtsverlust feststellte. Verlässliche Resultate können jedoch auf diesem Wege nur dann erhalten werden, wenn die Silber-salze von organischer Substanz durchaus frei sind, bevor sie im Chlorstrom zum Schmelzen gebracht werden. Anderenfalls bedingt die in diesem Stadium der Operationen eintretende Verflüchtigung organischer

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 3543 [1904].

Materie zu hohe Zahlen für das Brom, und zwar wird 1 mg Gewichtsverlust als 4.22 mg Bromsilber berechnet.

Die quantitative Abspaltung des Chlors aus den Carbinolchloriden mittels Silbersulfat.

Der Nachweis dafür ließ sich in der Weise erbringen, daß vier verschiedene Substanzen, die ausschließlich Carbinol-Chlor enthielten, 10 Tage mit Silbersulfat auf der Maschine geschüttelt wurden, wobei sich die folgenden Zahlen ergaben:

Tabelle 1.

Substanz	Carbinol-Chlor		
	Ber. %	Gef. %	
Triphenyl-methylchlorid . . . . .	12.75	12.36	Lösung gelblich; unlöslicher, amorpher Niederschlag;
Tritolyl-methylchlorid . . . . .	11.06	9.82	Lösung gelb; amorpher, roter Niederschlag;
Diphenylen-phenyl-methylchlorid .	12.83	12.24	Lösung zuerst kobaltrot, dann farblos; Niederschlag dunkelbraun;
Naphthyl-diphenyl-methylchlorid .	10.79	9.96	Lösung malachitgrün; Niederschlag irisierend, kupferartig.

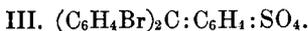
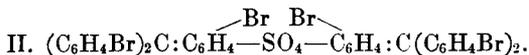
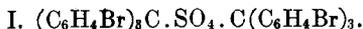
Die von den Niederschlägen abfiltrierte Benzollösung entfärbte sich unter der Einwirkung der Luft infolge von eintretender Hydrolyse und trübte sich durch Abscheidung kleiner Mengen Schwefelsäure.

#### Die Abspaltung des Ring-Halogens.

Zunächst wurden nunmehr halogenierte Triphenylmethylchloride bezüglich ihres Verhaltens gegen Silbersulfat geprüft. Sie gaben, sobald ihre Benzollösungen mit Silbersulfat behandelt wurden, ebenfalls prächtige Färbungen. Wenn das Auftreten dieser Färbungen auf die Bildung eines »halochromen«, normalen Carbinolsulfats (I) zurückzuführen wäre, so sollte hierbei nur das Carbinol-Chlor herausgenommen werden; wenn aber das Auftreten der Färbung auf Entstehung einer tautomeren chinoiden Verbindung (II) beruhen würde, wie dies zuerst Kehrman<sup>1)</sup> angenommen hat, dann müßte bei den tri-*p*-halogenierten Derivaten das Halogen in dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 3815 [1901].

chinoiden Ring labil werden, wie dies auch schon von Baeyer<sup>1)</sup> ausgesprochen worden ist. In letzterem Fall ergibt sich dann als



weitere Folgerung, daß bei verlängerter Einwirkung des Silbersulfates auch dieses eine Halogenatom vom Silber herausgespalten werden müßte, was zu Verbindungen vom Typus III oder IV führen würde. Bei der Hydrolyse müßte dann jedes dieser Bromprodukte Di-*p*-bromdiphenylchinomethan,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ , liefern. Handelte es sich um das *p*-Monobrom-triphenylcarbinolchlorid, so müßte entweder der halogenierte oder einer der beiden nicht halogenierten Ringe chinoid werden. Wenn der halogenierte Ring die in Rede stehende Veränderung erleiden würde, so müßte auch hier vom Silber ein ganzes Atom Halogen herausgenommen werden, und bei der Hydrolyse müßte als Produkt in diesem Fall das Diphenylchinomethan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ , entstehen.

Die Reaktion wurde zunächst unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel studiert. Die Benutzung der bromierten Triphenylmethylchloride hatte hier vor der Anwendung der Chlorderivate den besonderen Vorteil, daß die Analyse der am Schluß der Umsetzung isolierten Silbersalze sofort darüber positiven Aufschluß geben mußte, ob neben dem Carbinol-Chlor auch Ring-Halogen herausgespalten worden war. Das Tri-*p*-bromtriphenylcarbinolchlorid gibt bei der Einwirkung des Silbersulfates einen roten Niederschlag von fast genau derselben Farbennuance wie Quecksilberjodid, während sich aus der *o*, *p*, *p*-Trichlorverbindung eine etwas dunklere Fällung bildet; das Produkt aus dem Tri-*p*-chlorderivat zeigt eine ziegelrote, dasjenige aus der *p*-Monobromverbindung aber dieselbe Färbung, wie der aus dem Tri-*p*-bromkörper erzielte Niederschlag. Als die Röhren mit der Benzollösung am Schluß der Reaktion auf ungefähr 60° erwärmt wurden, gingen einige der amorphen Sulfate in Lösung und schieden sich beim Erkalten nunmehr in Form langer, roter, bläulich irisierender Krystalle wieder aus.

Nachdem die Röhren zwei Wochen bei Zimmertemperatur geschüttelt worden waren, ergaben sich die in der folgenden Übersicht vereinigten Resultate:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 569 [1905].

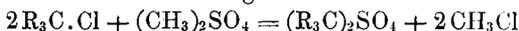
Tabelle 2.

Substanz	Carbinol-Chlor		Ring-Halogen	
	Gef. %	Ber. %	Gef. %	Ber. %
Tri- <i>p</i> -chlortriphenylmethyl-äthyl-äther . . .	—	—	0.00	9.07
<i>o</i> -Brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	9.50	9.92	0.00	22.37
<i>m</i> -Brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	9.08	9.92	0.00	22.37
<i>p</i> -Brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	9.16	9.92	6.02	22.37
Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethylchlorid . . . . .	9.29	9.29	2.53	9.29
Tri- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	4.73	6.88	8.86	15.52
<i>o</i> , <i>p</i> , <i>p</i> -Trichlor-triphenylmethylchlorid . . .	9.29	9.29	8.36	9.29

Die Lösung, welche die an erster Stelle aufgeführte Äthoxyverbindung enthielt, blieb farblos und lieferte hierdurch den Beweis, daß das Silbersulfat nicht fähig ist, Ring-Halogen herauszuspalten, wenn nicht gleichzeitig die Gelegenheit zur Bildung eines Carbinolsulfats gegeben ist. Die Versuche mit den *o*- und *m*-Verbindungen zeigen, daß sich das Halogen in diesen Substanzen gänzlich anders verhält als in den entsprechenden *p*-Derivaten, obgleich die sich bei den erstgenannten Körpern entwickelnden Farbenercheinungen noch intensiver sind als bei den letzteren. Natürlich ist hierbei für die Mono-*o*- und Mono-*m*-Verbindungen die Möglichkeit gegeben, daß einer der nicht halogenierten Kerne chinoid wird; behufs Aufklärung dieses Punktes wird es notwendig sein, die tri-*o*- und die tri-*m*-halogenierten Substanzen darzustellen und diese ebenfalls der Einwirkung des Silbersulfats zu unterwerfen.

Die Hypothese einer chinoiden Konstitution der Sulfate läßt es als notwendige Konsequenz erscheinen, daß in allen den Fällen, wo es sich um ein Mono-*p*- oder Tri-*p*-derivat handelt, ein ganzes Atom Ring-Halogen abgespalten wird; wie wir nun aber aus der Tabelle 2 ersehen, werden bei der Einwirkung des Silbersulfats nur Bruchteile eines Atoms Halogen herausgenommen. Ich schreibe diesen Umstand der Tatsache zu, daß das in der ersten Phase der Umsetzung sich bildende Carbinolsulfat außerordentlich wenig löslich ist und deshalb nur sehr langsam mit dem Silbersulfat reagiert. In der Wahl eines für die Umsetzung geeigneten neutralen Lösungsmittels ist man aber leider sehr beschränkt mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit der entstehenden Sulfate gegen hydrolytisch wirkende Agenzien, denn diese Sulfate werden beispielsweise selbst von frisch über Phosphorpentaoxyd destilliertem Essigester zerstört. Die Vermutung, daß vielleicht Dimethylsulfat ein für die hier in Rede stehende Umsetzung brauchbares Solvens sein könnte, hat sich dann auch als völlig den Tatsachen entsprechend erwiesen. Für die betreffenden Versuche fraktionierte ich das Handelspräparat zunächst sorgfältig unter vermindertem Druck;

dann löste ich die Carbinolchloride meist in 2—3 ccm Benzol und fügte 10 ccm Dimethylsulfat hinzu. Es mag an dieser Stelle eingeschaltet werden, daß selbst sorgfältig fraktioniertes, käufliches Dimethylsulfat die Carbinole, wie auch die Carbinolchloride mit gelber bis hellroter Farbe löst: dies ist zweifellos auf das Vorhandensein von Spuren freier Schwefelsäure zurückzuführen, denn sobald man das verwendete Dimethylsulfat zunächst einige Zeit über frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat stehen läßt, gibt es sowohl mit den Carbinolen, wie auch mit deren Chloriden völlig farblose Lösungen. Allerdings treten auch in diesen Lösungen bei längerem Stehen, sowie beim Erwärmen Färbungen auf, doch dürfte dies lediglich auf den Eintritt einer durch die Gleichung:



auszudrückenden Umsetzung zurückzuführen sein. Diese Reaktion tritt, wie später (vergl. S. 1861) gezeigt werden wird, unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen allerdings nur in sehr geringem Umfange ein.

Die Umsetzung mit Silbersulfat wurde zunächst bei Zimmertemperatur ausgeführt, später wurde es jedoch als vorteilhafter erkannt, das Gemisch auf 50° zu erwärmen. In der folgenden Tabelle sind die so erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 3.

Substanz	Anzahl der Tage, an welchen geschüttelt wurde bei		Carbinolchlorid		Ring-Halogen	
	20°	50°	Gef. %	Ber. %	Gef. %	Ber. f. 1 Atom %
1. <i>o</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid <sup>1)</sup> .	—	35	9.40	9.92	0.00	22.37
2. <i>m</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid .	—	6	9.44	9.92	0.00	22.37
3. <i>p</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid .	—	5	9.69	9.92	14.52	22.37
4. »	—	7	9.18	9.92	14.13	22.37
5. »	—	9	9.77	9.92	17.46	22.37
6. »	—	14	9.85	9.92	19.46	22.37
7. »	—	16	10.01	9.92	17.37	22.37
8. Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethyl-äthyl-äther	7	7	0.00	0.00	0.00	9.29
9. Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethylchlorid . .	—	7	9.29	9.29	1.36	9.29
10. »	—	12	9.29	9.29	5.63	9.29
11. Tri- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid . .	—	3	6.98	6.88	15.45	15.52
12. »	3	7	6.50	6.88	14.85	15.52
13. »	—	9	6.83	6.88	15.34	15.52
In Benzol als Lösungsmittel:						
14. <i>p</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid . .	—	16	9.95	9.92	20.55	22.37
15. Tri- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid . .	—	18	6.56	6.88	13.94	15.52

<sup>1)</sup> Schmp. 122°.

Die in dieser Tabelle vereinigten Zahlen lassen die Annahme, daß die aus den Carbinolchloriden sich bildenden Sulfate chinoiden Konstitution besitzen, völlig gerechtfertigt erscheinen. Aus dem Mono-*p*- und den Tri-*p*-bromverbindungen wird durch Silbersulfat genau 1 Atom Ring-Halogen herausgenommen — eine Tatsache, die durchaus im Einklang mit den aus der Chinonformel zu ziehenden Schlüssen steht. Besonders durchsichtig ist die Reaktion beim Tri-*p*-bromderivat, wo die Resultate auch völlig quantitative sind. Augenscheinlich besteht die erste Phase der Umsetzung in dem Ersatz des Carbinol-Chlors durch die Gruppe (-SO<sub>4</sub>-), wobei sich dann gleichzeitig die Tautomerisation zu der chinoiden Form vollzieht; die zweite Etappe der Umsetzung stellt dann die Abspaltung des Ring-Halogens dar und kann von der ersten Phase zeitlich getrennt werden, da sie sich viel langsamer vollzieht als diese. Daß das Dimethylsulfat lediglich als Solvens wirkt, ergibt sich ganz zweifellos aus den Versuchen Nr. 14 und 15, bei denen Benzol die Stelle des Schwefelsäureesters vertrat und sich die Erhitzungsdauer über einen längeren Zeitraum erstreckte. Die so erzielten Resultate waren genau ebenso gut, wie bei Anwendung von Dimethylsulfat.

Die sich bildenden Sulfate müssen, wenn sowohl das Carbinol als auch das Ring-Chlor entfernt und durch die Gruppe (-SO<sub>4</sub>-) ersetzt wird, eine der beiden auf S. 1850 unter III und IV gegebenen Formeln besitzen; die Isolierung dieser Verbindungen in reinem Zustande wollte jedoch bisher nicht gelingen. Die Hydrolyse des aus dem Mono-*p*-bromtriphenylcarbinolchlorid erhaltenen roten Sulfats ergab eine gelbe krystallinische Substanz von ausgesprochenem Chinongeruch, in welcher wahrscheinlich das Diphenylchinomethan vorliegt. Das Sulfat aus dem Tri-*p*-brom-triphenylmethylchlorid schied sich aus warmem Dimethylsulfat in schönen roten Krystallen ab, die bei 135—136° schmolzen. Die Analysen mehrerer Proben des Körpers gaben Zahlen für Schwefelsäure, die darauf hindeuten, daß die Substanz vermutlich Krystalldimethylsulfat enthält. Beim Lösen in Äther und Schütteln mit Wasser verliert die Verbindung ebenfalls Schwefelsäure und verwandelt sich in eine rote amorphe Masse, die bisher nicht in krystallisierte Form gebracht werden konnte. Wahrscheinlich liegt hier das Di-*p*-brom-diphenylchinomethan vor.

#### Polysulfate.

Es blieb nun zunächst der Umstand aufzuklären, warum Baeyers saure Sulfate negative Resultate gegeben haben. Baeyer<sup>1)</sup> hat diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 569 [1905].

Polysulfate bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Carbinole erhalten, wobei zur Aufnahme des sich während der Reaktion bildenden Wassers Chloral hinzugefügt wurde. Die so gewonnenen, prachtvoll gefärbten Sulfate aus dem Tri-*p*-chlor- und Tri-*p*-jodtriphenylmethylcarbinolchlorid besitzen nach Baeyer die Zusammensetzung  $(\text{Hlg. C}_6\text{H}_4)_3\text{C. SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Werden diese Salze in einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure gelöst und mit Silberacetat behandelt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser kein Halogensilber-Niederschlag aus — ein Beweis, daß kein Ring-Halogen abgespalten wird. Baeyer zieht aus diesen negativen Ergebnissen den Schluß, daß die Verbindungen keine chinoide Konstitution besitzen; er bezeichnet die Eigenschaft gewisser Stoffe, ohne Veränderung des chemischen Baus Färbungen anzunehmen, als »Halochromie«. Es erschien mir jedoch kaum möglich, daß zwischen den neutralen und sauren Sulfaten fundamentale Unterschiede in der Konstitution vorhanden sein sollten, und zwar besonders mit Rücksicht auf die in die Augen fallende Ähnlichkeit in den Färbungen dieser beiden Kategorien von Salzen. Wenn die Sulfate der ersteren Art chinoide Konstitution besitzen, so sollten auch die letzteren ähnlich konstituiert sein. Die negativen Ergebnisse Baeyers sind vielleicht auf die von ihm für den Nachweis der chinoiden Konstitution gewählte Methode zurückzuführen. Die neutralen normalen Sulfate sind, wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, gegen hydrolysierend wirkende Mittel jeglicher Art äußerst empfindlich, selbst gegen absoluten Essigester und Äther. Das gleiche dürfte sich auch für die Polysulfate als zutreffend erweisen. Es schien mir deshalb wünschenswert, das Verhalten dieser Polysulfate gegen Silbersulfat kennen zu lernen, und zwar in einem vollkommen neutralen Lösungsmittel, wie Benzol oder Dimethylsulfat, an Stelle des von Baeyer angewendeten Gemisches von Eisessig und Schwefelsäure.

Das Verfahren, dessen ich mich bei der Darstellung der Polysulfate bediente, unterschied sich in einigen Punkten von demjenigen Baeyers. Es ist nämlich wichtiger, daß das benutzte Lösungsmittel fähig ist, die Schwefelsäure in Lösung zu halten, als den geringen Betrag von Wasser, der sich während der Reaktion bildet, zumal wenn die entstehenden Polysulfate in dem betreffenden Mittel unlöslich sind. Auch in diesem Falle entspricht nun das Dimethylsulfat in idealer Weise den an ein solches Solvens zu stellenden Anforderungen: es löst die Schwefelsäure leicht und ebenso die kleinen, sich während der Umsetzung bildenden Quantitäten Wasser, während die Polysulfate in ihm nur sehr wenig löslich sind.

2 g Tri-*p*-bromtriphenylcarbinol wurden in 2 ccm warmen Benzols gelöst und 10 ccm Dimethylsulfat gleichfalls warm hinzugefügt,

welche die 1 1/2-fache Menge des erforderlichen Betrages an Schwefelsäure enthielten. Beim Abkühlen fielen prachtvolle rote Krystalle aus. Diese wurden durch Dekantieren zunächst mit Dimethylsulfat, dann mit einem Gemisch von Benzol und Dimethylsulfat, hierauf mehrere Male mit Benzol allein und schließlich mit niedrig siedendem Petroläther ausgewaschen. Die Ausbeute an der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz war nahezu quantitativ.

Mehrfach wiederholte Analysen dieses und ähnlicher krystallisierter Körper zeigten, daß sie durchgängig mehr Schwefelsäure enthielten als die entsprechenden, von Baeyer beschriebenen Trichlorderivate: Ihre Zusammensetzung wechselte zwischen  $R_3C.SO_4H + 1\frac{1}{2}H_2SO_4$  und  $R_3C.SO_4H + 2H_2SO_4$ . Es sei noch erwähnt, daß stets dieselbe Verbindung entstand, gleichgültig, ob ein Überschuß an Schwefelsäure oder nur  $\frac{1}{3}$  des berechneten Betrages angewendet wurde.

Hierauf wurde auch das Tri-*p*-chlortriphenylcarbinol in das Polysulfat umgewandelt, wobei ebenfalls Dimethylsulfat als Lösungsmittel diente. Auch das so bereitete Sulfat enthielt mehr Schwefelsäure, als Baeyer in dem mit Hilfe von Chloral als Lösungsmittel hergestellten Präparat gefunden hat; auch hier war es ohne Belang, ob bei der Darstellung der Substanz ein Überschuß an Säure oder an Carbinol angewendet wurde. Einige Proben wurden dann noch aus Dimethylsulfat umkrystallisiert, aber auch diese gaben, wie die folgende Übersicht erkennen läßt, bei der Analyse höhere Zahlen für Schwefelsäure als berechnet sind.

Tabelle 4.

	Schwefelsäure, gefunden in Proben, die dargestellt wurden unter Anwendung eines Überschusses an		Nach dem Umkrystallisieren aus Dimethylsulfat	Schwefelsäure, ber. auf		
	Schwefelsäure	Carbinol		$1H_2SO_4$	$1\frac{1}{2}H_2SO_4$	$2H_2SO_4$
Tri- <i>p</i> -bromtriphenylmethylpolysulfat . . . . .	33.94	—	37.52	28.46	33.16	37.28
Tri- <i>p</i> -bromtriphenylmethylpolysulfat . . . . .	—	—	36.57	»	»	»
Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethylpolysulfat . . . . .	41.23	39.85	41.25	35.47	40.67	45.06
Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethylpolysulfat . . . . .	43.95	—	42.10	»	»	»
Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethylpolysulfat . . . ; . . .	43.13	43.00	»	»	»	»

Die Polysulfate können in kleinen, aber auch in großen, ziemlich vollkommen ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Im direkten Licht erscheinen sie durchsichtig rot, während sie im reflektierten Licht bemerkenswert stark irisieren: das Trichlorsulfat ist fuchsinartig grün gefärbt, das Tribromderivat dagegen besitzt eine mehr rote Farbe. Die Polysulfate sind fast unlöslich in Benzol; in kaltem Dimethylsulfat sind sie ebenfalls nur wenig, in warmem dagegen reichlich löslich, so daß sie aus diesem Solvens gut umkrystallisiert werden können. Sie sind sehr stark hygroskopisch; schon bei einer nur 2—3 Minuten dauernden Einwirkung der Luft werden sie zum Teil hydrolysiert, wobei die Krystalle infolge der Spaltung in Schwefelsäure und das Carbinol ihre Färbung einbüßen.

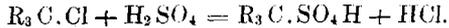
#### Einwirkung von Silbersulfat auf die Polysulfate.

Proben der reinen Polysulfate wurden mit Benzol und Silbersulfat in Röhren eingeschmolzen und dann mehrere Tage bei 50° geschüttelt. Nach dem Öffnen der Röhren zeigte es sich, daß weder aus der Trichlor- noch aus der Tribromverbindung Ring-Halogen herausgespalten war. Einige andere Substanzproben wurden dann mit einem Gemisch von Benzol und Dimethylsulfat bzw. mit reinem Dimethylsulfat ebenfalls im Rohr auf 50° erhitzt, aber auch unter diesen Bedingungen konnten keine Anzeichen dafür aufgefunden werden, daß Halogen aus den Kernen herausgenommen wurde. So bestätigten sich die Ergebnisse Baeyers auch unter wesentlich strengeren Reaktionsbedingungen in jeder Weise. Silberchlorid und selbst molekulares Silber gaben ebenfalls negative Resultate. Da nun vielleicht vermutet werden durfte, daß die überschüssige Säure den Eintritt der Umsetzung verhinderte, so wurden einige weitere Versuche unter Zusatz von Silberoxyd ausgeführt, dessen Menge so berechnet war, daß es die freie Säure absättigen, die Sulfate  $R_3C \cdot SO_3H$  aber unverändert lassen mußte. Auch in diesem Fall war das Ergebnis kein besseres. Das bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Silberoxyd entstehende Wasser hydrolysierte die Polysulfate sofort unter Bildung der normalen Carbinole, und die Lösungen wurden infolgedessen farblos. — Hierauf wurden an Stelle des Silberoxyds entsprechende Mengen Chinolin, Dimethylanilin und Diphenylamin hinzugesetzt, aber auch in diesen Fällen war das Resultat ein negatives. Schließlich wurde — allerdings gleichfalls ohne Erfolg — dem in den Röhren befindlichen Gemisch von Polysulfat und Silbersulfat ein erheblicher Betrag (3—4 Mol.) des Carbinols selbst hinzugefügt. Ebensowenig gelang die Abspaltung von Halogen, als Silbersulfat, Tribromtriphenylcarbinol und weniger als die für die Bildung des normalen Sulfats berechnete Menge Schwefelsäure im Rohr einige Tage geschüttelt wurden. Alle diese negativen Ergebnisse lassen sich als ein bemerkenswerter Beweis für den hindern-

den Einfluß auslegen, den die in den Polysulfaten vorhandene überschüssige Schwefelsäure auf das Verhalten des Ringhalogens ausübt; sie sprechen aber nicht notwendiger Weise dafür, daß diese Polysulfate keine chinoide Gruppe enthalten. Die folgenden Versuche zeigen, daß diese Interpretation wahrscheinlich auch die richtige ist.

#### Hindernder Einfluß der Schwefelsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure macht aus den Carbinolchloriden Salzsäure frei. Läßt man die Tautomerisation der sich bildenden Sulfate außer Betracht, so kann die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die Vollständigkeit dieser Reaktion hängt von der Konzentration der Säure, der Zeit usw. ab. Bei Gegenwart von Silbersulfat wird aber die Chlorwasserstoffsäure, während gleichzeitig Silberchlorid und Schwefelsäure entstehen, verbraucht werden, und unter diesen Umständen müßte die Umsetzung quantitativ verlaufen, selbst wenn die Schwefelsäure mit einem indifferenten Solvens stark verdünnt ist. Außerdem erscheint in diesem Fall nur die Anwendung eines halben Mol.-Gew. Schwefelsäure geboten, da die Nebenreaktion zwischen der frei werdenden Salzsäure und dem Silbersulfat das fehlende zweite halbe Mol.-Gew. Schwefelsäure liefert.

In der folgenden Versuchsreihe wurden Mono-*p*-brom- und Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorid mit Silbersulfat und wechselnden Mengen Schwefelsäure behandelt, deren Betrag in jedem Fall hinreichte, um diejenige Zahl von Gesamtmolekülen Schwefelsäure zu liefern, die in der Tabelle 5 verzeichnet ist. Hierbei wurde die Voraussetzung gemacht, daß die Reaktion genau im Sinne der oben gegebenen Gleichung verläuft. Als Lösungsmittel dienten bei allen Versuchen je 10 ccm Dimethylsulfat, und in jedem Falle wurden die Röhren 5 Tage bei 50° geschüttelt.

Tabelle 5.

Schwefelsäure, hinzugefügt		<i>p</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid (1 Mol. = 0.358 g)				Tri- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid (1 Mol. = 0.515 g)			
g	Anzahl der hier- nach vor- hand. Mol	Carbinol-Chlor		Ring-Halogen		Carbinol-Chlor		Ring-Halogen	
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber. für 1 Atom	Gef.	Ber.	Gef.	Ber. für 1 Atom
0.000	—	9.69	9.92	14.52	22.37	6.98	6.88	15.45	15.52
0.016	$\frac{1}{3}$	9.72	9.92	7.88	22.37	6.85	6.88	14.41	15.52
0.035	$\frac{2}{3}$	9.69	9.92	1.25	22.37	6.93	6.88	11.79	15.52
0.065	$1\frac{1}{4}$	10.16	9.92	0.00	22.37	6.79	6.88	1.04	15.52
0.212	$2\frac{2}{3}$	9.92	9.92	0.00	22.37	6.64	6.88	0.50	15.52

Wie man aus diesen Resultaten entnehmen kann, macht sich die Wirkung der Schwefelsäure als negativer Katalysator auch dann noch recht deutlich fühlbar, wenn wahrscheinlich weniger als 1 Molekül dieser Säure entsteht. Dieser hindernde Einfluß der Schwefelsäure tritt besonders stark beim Monobrom-*p*-triphenylcarbinolchlorid hervor. Speziell Versuch (3) zeigt mit aller Deutlichkeit, daß die Schwefelsäure ein negativer Katalysator ist. Nimmt man nämlich an, daß die gesamte Schwefelsäure bei der Bildung der Substanz  $R_3C.SO_4H$  aufgebraucht worden ist, so muß hier doch noch  $\frac{1}{3}$  Molekül unveränderten Carbinolchlorids vorhanden sein; letzteres sollte bei der Umsetzung mit Silbersulfat nach fünftägigem Schütteln wenigstens 5 % Brom liefern, wie aus dem Vergleich mit dem blinden Versuch (Nr. 1) ersichtlich ist. Die wirklich erhaltene Menge Brom war jedoch nur 1.25 %. In allen Beispielen scheint die Unangreifbarkeit des Ring-Halogens durch Silbersulfat auch dann noch eine fast vollständige zu sein, wenn weit weniger Schwefelsäure zugegen ist, als in den kristallisierten Polysulfaten vorhanden ist. Aus diesem Grunde ist es jetzt nicht mehr überraschend, daß letztere bei der Behandlung mit Silbersulfat negative Resultate ergeben.

#### Hindernde Wirkung des Schwefeldioxyds.

Aus dem weiter unten Mitgeteilten ergibt sich, daß schwellige Säure für die Triphenylmethanderivate ein tautomerisierendes Agens von beachtenswerter Stärke ist: unter seinem Einfluß wandeln sich sogar die Carbinolchloride in tautomere chinoide Chloride um. Die weitere Schlußfolgerung, daß ebenso wie die Carbinolchloride auch die normalen Sulfate in diesem Lösungsmittel in der chinoiden Form vorhanden sind, erscheint unter diesen Umständen nur ganz natürlich. Diese Folgerung wird aber des weiteren noch durch die Feststellung gestützt, daß die normalen Sulfate selbst in Benzollösung in der chinoiden Modifikation anzunehmen sind. Trotzdem übt, soweit die Reaktion mit Silbersulfat in Betracht kommt, das Schwefeldioxyd einen hindernden Einfluß aus, der in gewissem Sinne dem der Schwefelsäure ähnlich ist, wenn er auch im Vergleich zu der intensiven Wirkung der letzteren Säure als nicht sehr stark erscheint. Auch hier erwies sich das Mono-*p*-bromtriphenylmethylsulfat als gegen den Einfluß des negativen Katalysators empfindlicher als das Tri-*p*-bromtriphenylmethylsulfat. Wird das Schwefeldioxyd mit einem indifferenten Mittel, wie z. B. Dimethylsulfat, verdünnt, so gelingt es, die hindernde Wirkung desselben noch weiter zu verringern.

Das für diese Versuche erforderliche reine und trockne Schwefeldioxyd wurde in der Weise hergestellt, daß man das Gas aus der

käuflichen flüssigen Säure zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure und dann durch ein langes, mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr leitete. Hiernach wurde das Dioxyd direkt in Einschmelzröhren kondensiert, in welchen sich das Carbinolchlorid (0.3—0.5 g) und das Silbersulfat (2—3 g) bereits befanden. Die Röhren wurden dann zugeschmolzen und entweder bei 20° oder im Thermostaten bei 50° geschüttelt. Gemische von Dimethylsulfat und schwefliger Säure wurden dargestellt durch Einleiten des getrockneten Anhydrids in den Ester, bis sich das Volumen des letzteren um den gewünschten Betrag vergrößert hatte. Unter gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen zwischen 5° und 10° vermag das Dimethylsulfat soviel Schwefeldioxyd aufzunehmen, daß sich sein Volumen auf fast das Doppelte vergrößert.

In der Tabelle 6 sind die Resultate der Versuche mit Schwefeldioxyd und Silbersulfat zusammengestellt.

Tabelle 6.

Substanz	Lösungsmittel, bestehend aus Teilen		Anzahl der Tage, die geschüttelt wurde, bei einer Temperatur von		Carbinol-Chlor		Ring-Halogen	
	Dimethylsulfat	Schwefeldioxyd	20°	50°	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
<i>p</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid	rein	0	—	9	9.77	9.92	17.46	22.37
»	4	1	—	9	9.95	9.92	10.01	22.37
»	3	1	—	9	9.82	9.92	10.67	22.37
»	0	rein	12	—	9.42	9.92	0.30	22.37
»	0	rein	17	—	9.43	9.92	1.68	22.37
»	0	rein	—	8	9.56	9.92	7.55	22.37
Tri- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid	rein	0	—	3	6.98	6.88	15.45	15.52
»	rein	0	—	9	6.83	6.88	15.34	15.52
»	5	1	—	3	6.79	6.88	14.16	15.52
»	4	1	—	9	6.89	6.88	14.48	15.52
»	0	rein	15	—	6.78	6.88	2.26	15.52
»	0	rein	—	8	7.08	6.88	13.35	15.52
Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethylchlorid	0	rein	14	—	9.29	9.29	0.40	9.29

Wie man erkennt, gelingt es unter Verwendung von Schwefeldioxyd als Lösungsmittel, bei Zimmertemperatur die beiden Stadien der Umsetzung von einander zu trennen. Das Carbinol-Chlor kann vollständig entfernt werden, wobei das normale chinoide Sulfat entsteht, und doch wird das Ring-Halogen überhaupt nicht, bzw. nur in sehr geringem Maße, von dem Silbersulfat angegriffen. Das Schwefeldioxyd maskiert mithin, indem es ähnlich wie die Schwefelsäure wirkt, den chinoiden Charakter des Sulfats oder verzögert doch wenigstens die Einwirkung des Silbersulfats auf das Ring-Halogen. Bei etwas

höherer Temperatur entfernt das Silbersulfat allerdings nicht nur das Carbinol-Chlor, sondern auch mehr oder weniger erhebliche Mengen des Ring-Halogens. Die Quantität des letzteren, die unter diesen Bedingungen abgespalten wird, ist jedoch bei Anwendung von Schwefeldioxyd erheblich kleiner als unter den gleichen Bedingungen bezüglich der Temperatur und Zeit bei Benutzung eines anderen Lösungsmittels (man vergleiche hierzu die Versuche 1 mit 6, und 7 mit 12).

Natürlich ist es nicht möglich, Schlußfolgerungen positiver Art von genügender Sicherheit aus Resultaten zu ziehen, die vollständig negativ sind; aber der Beweis, daß die Polysulfate eine chinoide Konstitution besitzen, erscheint mir doch mit zwingender Kraft geliefert. Wir haben nur die Annahme zu machen, daß der chinoide Charakter dieser Salze, ähnlich wie er bei Gegenwart von schwefliger Säure nur zum Teil, bei Gegenwart von Schwefelsäure vollständig, »maskiert« ist. Andere Katalysatoren derselben Art dürften sich zweifellos noch auffinden lassen. Es sei jedoch nochmals auf die recht sonderbare Tatsache hingewiesen, daß die beiden bisher benutzten reaktionshemmenden Agentien gleichzeitig als tautomerisierende Mittel wirken. Diese tautomerisierende Wirkung ergibt sich ganz zweifellos aus dem Verhalten der neutralen Carbinolsulfate in Methylsulfat und dem im nächsten Abschnitt zu besprechendem Verhalten der Carbinolchloride in flüssigem Schwefeldioxyd.

## II. Tautomerisation der Carbinolchloride.

Reines farbloses Triphenylmethylchlorid oder Triphenylmethylbromid löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Nuance; die Lösung besitzt ein elektrisches Leitvermögen, das demjenigen des Ammoniumchlorids von derselben Molekularkonzentration fast gleichkommt. Auch alle anderen Carbinolchloride lösen sich, obwohl sie in trockenem Zustande völlig farblos sind, in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber bis intensiv roter Farbe. Verdampft man diese gefärbten Flüssigkeiten, so wird das Carbinolchlorid wieder in der ursprünglichen farblosen Form zurückerhalten. Ist nun die Hypothese zutreffend, daß die Sulfate immer gefärbt sind, weil sie nur in der zweiten, tautomeren, d. h. in der chinoiden Form existieren, dann ergibt sich die weitere Folgerung, daß auch die Carbinolchloride in zwei Formen existieren müssen: der benzoiden Form I und der chinoiden Form II:



Demgemäß muß ein verschiedenes Verhalten der Carbinolchloride in Solventien wie Benzol, Äther usw. einerseits und den intensiv ge-

färbten Lösungen derselben Chloride in flüssigem Schwefeldioxyd andererseits zu erkennen sein.

Die *p*-bromierten Triphenylchlormethanderivate zeigen nun tatsächlich derartige Unterschiede in höchst auffälliger Weise gegen fein verteiltes, vollkommen trocknes Chlorsilber. In ihrer Benzollösung werden sie von diesem Reagens nicht im geringsten angegriffen, während sie bei Gegenwart von Schwefeldioxyd ihre Bromatome unter der Einwirkung des Silberchlorids gegen Chlor austauschen. Absolutes flüssiges Schwefeldioxyd, wie auch Gemische desselben mit indifferenten Solventien, z. B. Toluol oder Dimethylsulfat, wurden speziell im Hinblick auf ihre tautomerisierende Wirkung untersucht. Wie bereits auf S. 1852 festgestellt worden ist, reagieren Lösungen der Carbinolchloride wahrscheinlich in gewissem Betrage mit säurefreiem Dimethylsulfat unter Bildung von chinoidem Sulfat; ist nun letzteres erst einmal entstanden, so sollte es mit dem Chlorsilber sich ebenso gut umsetzen wie das durch die tautomerisierende Wirkung des Schwefeldioxyds gebildete chinoide Chlorid. In diesem Falle müßte es aber unmöglich sein, irgend welche Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob das chinoide Chlorid oder das chinoide Sulfat mit dem Silberchlorid reagiert haben. Es war aus diesem Grunde notwendig, in erster Linie festzustellen, in welchem Umfange diese Reaktion zwischen dem Carbinolchlorid und dem Dimethylsulfat eintritt, bevor man letzteres als Lösungsmittel für das flüssige Schwefeldioxyd verwenden durfte. Wie sich nun aus den Versuchen Nr. 2 und 8 der Tabelle 7 (S. 1862) ergibt, geht diese Umsetzung zwischen den Carbinolchloriden und dem Dimethylsulfat unter den bei jenen Versuchen eingehaltenen Bedingungen nur langsam und in sehr beschränktem, allerdings immerhin bestimmbarem Maße vor sich. Ferner wurde ermittelt, daß die tautomerisierende Wirkung des Schwefeldioxyds, falls dieses in absoluter Form angewendet wird, äußerst rasch und vollständig eintritt; weniger energisch machte sie sich bei der Verdünnung des Dioxyds mit Dimethylsulfat und noch weit schwächer bei der Verdünnung des Dioxyds mit Toluol bemerkbar.

Für einen jeden Versuch wurden 0.3—0.5 g des betreffenden Carbinolchlorids und 0.5—1 g Silberchlorid angewendet; das Brom wurde nach dem bereits auf S. 1848 beschriebenen Verfahren bestimmt.

#### Tautomerisation des Monobrom-*p*-triphenylmethylchlorids.

In reinem Toluol verhielt sich diese Verbindung normal; d. h. es trat mit Chlorsilber nicht die geringste Umsetzung ein. Auch in reinem Dimethylsulfat war die Menge des abgespaltenen Broms nur sehr klein, in Gegenwart von Schwefeldioxyd dagegen recht er-

heblich; in absolutem Schwefeldioxyd wurde sogar fast ein ganzes Molekül Brom durch Chlor ersetzt (vergl. Tabelle 7). Die Lösung des so entstandenen chlorierten, chinoiden Chlorids erschien genau ebenso intensiv gefärbt, wie die des ursprünglich vorhanden gewesenen bromierten Chlorids. Beim Verdunsten des Schwefeldioxyds wurde das feste Carbinolchlorid wieder völlig ungefärbt zurück erhalten. Nach dem Umlösen aus Petroläther schmolz die krystallinische Masse bei 90°. Sie war in jeder Beziehung identisch mit dem *p*-Chlor-triphenylmethylchlorid<sup>1)</sup>, abgesehen davon, daß der Schmelzpunkt einer Probe der gleichen, jedoch direkt nach dem Verfahren von Grignard dargestellten Substanz, selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren, nicht höher als auf 88.5° hinaufgetrieben werden konnte. Ein Gemisch der beiden Chloride, von welchem das eine nach Grignard dargestellt, während das andere bei dem Versuch Nr. 6 der Tabelle 7 gewonnen worden war, wurde bei 89° flüssig. An der Identität der beiden Körper ist demnach nicht zu zweifeln.

Eine Analyse des aus dem Rückstande der Schwefeldioxydlösung isolierten Produktes gab die folgenden Zahlen:

0.0519 g Sbst.: 0.0451 g AgCl.

$C_{19}H_{14}Cl_3$ . Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 21.22.

Tabelle 7.

Substanz	Das Lösungsmittel bestand aus Teilen			Tage, an welchen geschüttelt wurde bei einer Temperatur von 20° : 50°	Ring-Brom		
	Toluol	Dimethylsulfat	Schwefeldioxyd		Gef.	Ber. für 1 Aton	
1) <i>p</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid . . .	rein	0	0	—	4	0.00	22.37
2) »	0	rein	0	—	5	1.88	»
3) »	3	0	1	—	7	3.35	»
4) »	0	3	1	—	5	14.37	»
5) »	0	0	rein	—	8	4.67	»
6) »	0	0	rein	—	7	18.25	»
7) Tri- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid . . .	rein	0	0	—	6	0.00	15.52
8) »	0	rein	0	—	5	2.16	»
9) »	4	0	1	—	7	1.50	»
10) »	0	2	1	—	4	16.42	»
11) »	0	0	rein	—	6	3.17	»
12) »	0	0	»	—	4	28.44	»
13) »	0	0	»	—	5	32.34	»
14) »	0	0	»	—	12	45.51	»
15) »	0	0	»	—	7	43.12	»
16) <i>p,p'</i> -Dichlor- <i>p''</i> -brom-triphenylmethylchlorid	0	0	»	—	6	17.37	18.75
17) <i>p,p'</i> -Dibrom- <i>p''</i> -chlor-triphenylmethylchlorid	0	0	»	—	14	32.64	16.59
18) Di- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid . . .	0	0	»	—	14	36.97	18.32

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3278 [1906].

Tautomerisation des Tri-*p*-brom-triphenylmethylchlorids

In Toluol wirkte das Silberchlorid nicht im geringsten auf das Tri-*p*-bromderivat ein; auch in reinem Dimethylsulfat war der Betrag der Umsetzung nur gering, doch entstand hier, wie schon weiter oben auseinander gesetzt wurde, eine kleine Quantität des chinoiden Sulfats. In Toluol + Schwefeldioxyd wurde dagegen ungefähr  $\frac{1}{5}$  Atom Brom herausgenommen, und in Dimethylsulfat + Schwefeldioxyd erreichte die Menge des durch das Silberchlorid abgespaltenen Broms 16.4 %, während sich für 1 Atom nur 15.52 % berechnen. Der nächste Versuch wurde nunmehr mit reinem Schwefeldioxyd angestellt und die Lösung 4 Tage hindurch auf der Maschine bei 50° geschüttelt. Hier entsprach die Menge des abgespaltenen Broms (28 %) fast 2 Atomen. Bei einem ähnlichen Versuch, bei welchem das Schütteln jedoch 5 Tage lang fortgesetzt wurde, überstieg die Quantität des abgespaltenen Broms (32.34 %) sogar ein wenig die für 2 Atome berechnete. Der beim Verdampfen des Schwefeldioxyds hinterbleibende Rückstand machte einen homogenen Eindruck und bestand ganz aus langen, weißen Nadeln. Nach seinem Verhalten gegen molekulares Silber stellt dieser Rückstand ein tertiäres Carbinolchlorid dar. Er schmolz bei 120°, beziehungsweise nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 122°.

0.1958 g Sbst.: 0.1940 g AgCl, 0.0858 g AgBr.

$C_{19}H_{12}Cl_3Br$ . Ber. Cl 24.94, Br 18.75.

Gef. » 24.50, » 18.35.

Demgemäß ist die Verbindung augenscheinlich *p, p'*-Dichlor-*p*-brom-triphenylmethylchlorid, das aus der Tri-*p*-bromverbindung unter der Einwirkung des Silberchlorids entstanden ist. Behufs sicherer Identifizierung wurde die gleiche Verbindung noch mit Hilfe des Grignardschen Verfahrens aus *p*-Brom-benzoesäureester und *p*-Chlor-jodbenzol dargestellt. Das hierbei erhaltene Carbinol wurde dann in der gebräuchlichen Weise durch Behandeln seiner Benzollösung mit Chlorwasserstoff in das Carbinolchlorid umgewandelt.

Die beiden auf so verschiedenen Wegen hergestellten Dichlormonobrom-carbinolchloride erwiesen sich in der Zusammensetzung, im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit, der Krystallform usw. als identisch. Daß Silberchlorid nur ein Chloratom, und zwar das in dem chinoiden Ring stehende, ersetzt, würde im Einklang stehen mit der weiter oben begründeten Hypothese bezüglich der in diesen Reihen zu beobachtenden Tautomerieerscheinungen; die Resultate der beiden letzten Versuche zeigen indessen, daß auch mehr als 1 Atom Brom herausgespalten werden kann. Wenn dies nun aus irgend welchem Grunde möglich war, so lag auch keine Veranlassung mehr zu der Annahme

vor, daß die Zahl der überhaupt ersetzbaren Bromatome auf zwei beschränkt sein sollte. Bei dem nächsten Versuch wurde deshalb Tri-*p*-brom-triphenylmethylchlorid (0.300 g) mit einer größeren Menge (0.800 g) Silberchlorid längere Zeit (10 Tage) geschüttelt. Hierbei ergab sich dann auch, daß unter diesen Bedingungen alle 3 Atome Brom durch Chlor ersetzt werden. Der beim Verdampfen des Schwefeldioxyds erhaltene Rückstand bestand in diesem Fall aus fast reinem Tri-*p*-chlor-triphenylmethylchlorid, das durch seine Krystallform, den Schmelzpunkt und ferner durch die Umwandlung in das charakteristische Äthoxyderivat mit Sicherheit identifiziert wurde.

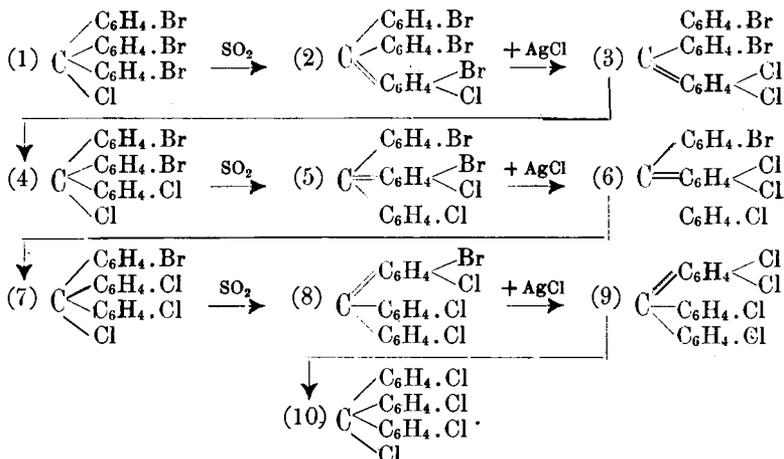
Ich stellte mir nunmehr nach dem Grignardschen Verfahren aus *p*, *p'*-Dibrombenzophenon und *p*-Chlorjodbenzol *p*-Chlor-*p'*, *p''*-dibrom-triphenylmethylchlorid (Schmp. 133°) her. Proben dieses Carbinolchlorids, wie auch des *p*-Brom-*p'*, *p''*-dichlor-triphenylmethylchlorids wurden dann der Einwirkung des Silberchlorids in flüssigem Schwefeldioxyd unterworfen. In beiden Fällen erwiesen sich die Endprodukte als identisch, nämlich als Tri-*p*-chlor-triphenylmethylchlorid.

Die Ergebnisse der Versuche mit Schwefeldioxyd und Silberchlorid sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

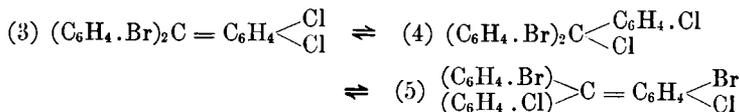
Wir haben es hier mit einer recht beachtenswerten Reaktion zu tun. Die drei Bromatome im Tri-*p*-brom-triphenylmethylchlorid werden nacheinander durch Chlor ersetzt, und zwar läßt sich diese Reaktion schon mit Hülfe eines so milde wirkenden Mittels, wie es das Chlorsilber ist, und bereits bei der niedrigen Temperatur von 50° bewirken. Diese abnorme Reaktionsfähigkeit einer sonst so stabilen Substanz muß auf den Einfluß des Lösungsmittels, in diesem Falle des Schwefeldioxyds, zurückgeführt werden. Die Erklärung, die weiter unten hierfür gegeben werden soll, steht in völligem Einklang mit der Hypothese, daß es sich um Tautomerisationserscheinungen handelt. Das Verhalten der Tribromverbindung liefert, was noch besonders hervorgehoben sei, einen besonders starken Beweis zugunsten dieser Theorie. Die Reaktion selbst vollzieht sich in den auf S. 1865 durch Formeln erläuterten Stadien.

Wird das Tri-*p*-brom-triphenylmethylchlorid (1) in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, so geht es in die tautomere Form (2) über, aus welcher dann bei der Einwirkung des Chlorsilbers der Körper (3) entsteht. Hält man die Reaktion in diesem Punkte auf und läßt das Schwefeldioxyd verdunsten, so wird sich die chinoide Form naturgemäß in das benzoide Carbinolchlorid (4) verwandeln; solange jedoch die Substanz noch im Schwefeldioxyd gelöst ist, wird man mit Sicherheit annehmen dürfen, daß es sich um einen Gleichgewichtszustand

zwischen den beiden Isomeren (3) und (4) handelt, bei welchem allerdings die chinoide Form (3) ganz bedeutend überwiegt. Wie klein aber auch im Einzelfall die Menge der benzoiden Verbindung (4) ist,



so muß sie doch im Gleichgewicht stehen, nicht nur mit ihrer tautomeren Form (3), sondern auch gleichzeitig mit der Verbindung (5), da diese ebenfalls eine tautomere, chinoide Modifikation von (4) darstellt. Dieses Gleichgewicht wird nun aber — gleichgültig, wie groß die relative Stabilität von (3) und (5) ist, und unabhängig, wie bedeutend deren Mengen in dem System:



sind — kontinuierlich gestört werden durch die Einwirkung des Chlorsilbers auf (5) und dessen hierdurch bedingten Übergang in die Verbindung (6). Infolgedessen wird die Umwandlung von (4) in (5) und weiterhin von (3) in (4) ununterbrochen sich solange fortsetzen, bis die Gesamtmenge von (3) in (5) übergeführt ist. Die chinoide Verbindung (6) wird dann, nach Durchlaufen des Zwischenstadiums (7), den Körper (8) liefern. Letzterer läßt durch Umsetzung mit Silberchlorid seinerseits die Verbindung (9) entstehen, die sich beim Verdampfen des Schwefeldioxyds zum farblosen, benzoiden Tri-*p*-chlortriphenylmethylchlorid (10) tautomerisiert. Wir können demgemäß sagen, daß das Carbinolchloratom veranlaßt worden ist, vom Zentralkohlenstoffatom fort nacheinander in die *p*-Stellungen der drei Ringe zu wandern, aber schließlich beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder zum Zentralkohlenstoffatom zurückkehrt.

Diese Erklärung wird durch eine Reihe wichtiger Tatsachen gestützt. Von diesen ist an erster Stelle anzuführen, daß die Verbindungen (7) und (10) als solche isoliert und charakterisiert worden sind, während die Bildung von (4) aus den Ergebnissen des Versuchs No. 10 der Tabelle 7 mit Sicherheit anzunehmen ist. Zweitens ist hervorzuheben, daß die Umsetzung statt mit der Verbindung (1) ebenso gut auch mit den Zwischenprodukten (4) oder (7) vorgenommen werden kann, und in allen diesen Fällen zu dem gleichen Endprodukt führt. Diese letztere Tatsache beweist auch, daß wenn nur einer der drei Ringe im Triphenylmethylchlorid ein Bromatom enthält, während die beiden anderen durch Chlor substituiert sind, doch wenigstens ein Teil der sich ergebenden Tautomeren den bromierten Ring in der chinoiden Konfiguration enthalten wird. Die sukzessive Bildung von (4), (7) und (10) aus (1) stellt die Existenz der übrigen sechs Zwischenprodukte sicher, denn sie sind lediglich die entsprechenden tautomeren chinoiden Formen der ersteren. Daß jedes Carbinolchlorid sowohl in der chinoiden wie auch in der benzoiden Form existieren kann, folgt aus den in bezug auf das Monobrom-triphenylmethylchlorid mitgeteilten Ergebnissen.

#### Tautomerisation des Di-*p*-brom-triphenylmethylchlorids.

In seiner Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd verhält sich dieses Carbinolchlorid gegen Silberchlorid ganz analog wie das Tribromderivat. Es tauscht seine beiden Bromatome gegen Chlor aus, und das sich beim Verdunsten des Solvens ergebende Produkt ist wiederum das Di-*p*-chlor-triphenylmethylchlorid. Alle Versuche, diese Substanz zum Krystallisieren zu bringen, sind jedoch fehlgeschlagen, und das Gleiche traf auch für ein nach der Grignardschen Methode dargestelltes Präparat zu<sup>1)</sup>. Die Reaktion zwischen dem Di-*p*-brom-triphenylmethylchlorid und Silberchlorid vollzieht sich wahrscheinlich, wie dies bei dem entsprechenden Tribromderivat auseinandergesetzt worden ist, ebenfalls in mehreren Etappen.

#### Einwirkung anderer Silberverbindungen auf Carbinolchloride.

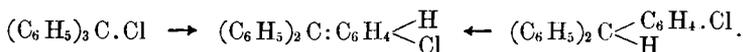
Die Einwirkung von Silbernitrat, -acetat und -oxyd auf die in Benzol gelösten halogenierten Carbinolchloride ist ebenfalls untersucht worden. Bei der Anwendung des Nitrats entstanden sofort dunkelrote Lösungen, was darauf hindeutet, daß sich möglicherweise schon momentan die chinoiden Nitrate bilden. Die Färbung verschwindet indessen sehr rasch wieder, und es zeigt sich, daß selbst bei längerem Schütteln kein Ring-Halogen herausgespalten wird. Das Gleiche gilt für das Acetat. An der Stelle, wo sich

<sup>1)</sup> Gomberg und Cone, diese Berichte **39**, 3279 [1906].

das Silberacetat mit der konzentrierten Lösung des Carbinolchlorids berührt, tritt zwar eine deutliche rote Färbung auf, aber beim Schütteln der Lösungen mit mehr Benzol verschwindet diese Färbung wieder vollständig. Die Flüssigkeiten bleiben dann, ohne daß sich Ring-Halogen auf diesem Wege herausnehmen läßt, ungefärbt. Mit Silberoxyd geben alle Carbinolchloride in Benzollösung gelbe bis rote Färbungen. Letztere sind jedoch nicht sehr intensiv und den mit Silbersulfat erhaltenen wenig ähnlich. Die beim Verdampfen des Benzols gewonnenen Produkte waren meist amorph und von glasartiger Beschaffenheit, so daß sie bis jetzt nicht weiter untersucht wurden. Die eine Tatsache ließ sich jedoch feststellen, daß das Silberoxyd, obgleich es viel feiner verteilt ist als das Silbersulfat, doch nicht fähig ist, Ring-Halogen abzuspalten, während es — gleich dem Nitrat und Acetat — das Carbinolchlor quantitativ entfernt.

Es wurden dann noch einige Versuche mit Silberperchlorat ausgeführt. Hierbei wurden amorphe, äußerst wenig lösliche Körper von gelber bis roter Farbe erhalten. Das Silberperchlorat besitzt wegen seiner Löslichkeit in organischen Mitteln vor anderen Silbersalzen manche Vorzüge; leider ist das feste Salz so stark hygroskopisch, daß es nur schwer wasserfrei zu erhalten ist. Ob sich mit Hilfe dieses Salzes Ring-Halogen herauspalten läßt oder nicht, wurde nicht festgestellt.

Auf Grund der Tatsache, daß alle Carbinolchloride auch in der chinoiden Form existieren können, mußte es als wahrscheinlich gelten, daß auch die Kohlenwasserstoffe selbst zur Tautomerisation befähigt sein würden. Dies beim Triphenylmethan selbst zu beweisen, erschien allzu schwierig; wirft man jedoch einen Blick auf die Formel des aus dem Triphenyl-chlormethan erhaltenen chinoiden Körpers, so bemerkt man alsbald, daß sich die gleiche Substanz auch bei der Tautomerisation des Mono-*p*-chlor-triphenylmethans bilden muß — vorausgesetzt, daß letzteres überhaupt zur Tautomerisation befähigt ist:



Die Hydrolyse dieses Körpers mußte, gleichgültig aus welcher Quelle derselbe stammte, Triphenylcarbinol liefern. Es wurden dann auch Versuche in dieser Richtung angestellt, die auf die Darstellung von Doppelsalzen mit Metallhaloiden hinausliefen, bei deren Bildung sowohl eine Tautomerisation des Kohlenwasserstoffs als auch des Carbinolchlorids eintreten mußte. Die hierbei gewonnenen Resultate besitzen jedoch nicht genügend Beweiskraft, um die Schlußfolgerung zu rechtfertigen, daß die Kohlenwasserstoffe zur Tautomerisation befähigt sind. Sollte letzteres aber in Wirklichkeit der Fall sein, so wäre hiermit zugleich eine befriedigende Erklärung für die Tatsache ge-

funden, daß Trianisyl-methan, wie dies von Baeyer<sup>1)</sup> festgestellt worden ist, mit Schwefelsäure eine rotgefärbte Lösung gibt.

### III. Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution der Triphenylmethan-Farbstoffe.

Kehrmann und Wentzel<sup>2)</sup> haben vor einiger Zeit der Ansicht Ausdruck gegeben, daß die gefärbte Lösung des Triphenylchlormethans in konzentrierter Schwefelsäure, die Zinndoppelsalze usw. wahrscheinlich die tautomere Form der gewöhnlichen Carbinolsalze enthalten. Experimentelles Material zur Stütze dieser Auffassung fehlte damals noch, und sie gründeten deshalb ihre Schlußfolgerung lediglich auf die Analogie dieser Körper mit den Triphenylmethanfarbstoffen, für welche eine chinoide Konstitution schon zu jener Zeit als wahrscheinlich galt. Kehrmann und Wentzel nehmen an, daß bei der Einwirkung der Metalle (Zink, Silber, Quecksilber), sowie der Schwefelsäure aus dem Triphenylchlormethan Chlorwasserstoff herausgespalten wird und der Körper  $(C_6H_5)_2C:C_6H_5$  entsteht. Bezüglich der Konstitution des Triphenylmethyls äußerten sie sich in folgender Weise:

»Auf Grund dieser Formel gelangt man ohne weiteres zum Verständnis der Konstitution des gelben Triphenylchlormethans. Dieses entsteht aus dem gelben chinoiden Kohlenwasserstoff durch Anlagerung von Salzsäure an das zweiwertige Kohlenstoffatom, welches dadurch vierwertig wird... Das zweiwertige Kohlenstoffatom hat basischen Charakter«.

Kehrmann und Wentzel haben demnach die Natur der gefärbten Sulfate und Chloride bereits vollkommen richtig erkannt, aber ihre Interpretation war, soweit die Art der Entstehung in Betracht kommt, eine irrtümliche.

Baeyer und ich selbst haben dann später eine andere Erklärung für den salzartigen Charakter des Triphenylmethylchlorids und die basische Natur des Carbinols gegeben. Baeyer<sup>3)</sup> hat in ausgedehnten Untersuchungen über die Methoxyderivate des Triphenylcarbinols gezeigt, daß der basische Charakter dieses Carbinols sich durch Einführung von Methoxygruppen soweit steigern läßt, daß die betreffenden Derivate mit Leichtigkeit Salze, z. B. Sulfate, Nitrate usw., bilden. Ähnlich wie Baeyer habe auch ich<sup>4)</sup> die Ansicht vertreten, daß das zentrale Kohlenstoffatom des Triphenylmethylradikals für den basischen Charakter der betreffenden Verbindungen verantwortlich zu machen sei.

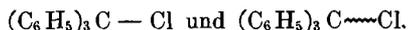
1) Diese Berichte **35**, 1197 [1902]. 2) Diese Berichte **34**, 3815 [1901].

3) Diese Berichte **35**, 1189, 3013 [1902].

4) Diese Berichte **35**, 2397 [1902].

Walden<sup>1)</sup> und ich<sup>2)</sup> kamen dann bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Chloride in flüssigem Schwefeldioxyd zu dem Schluß, daß diese sich in die Ionen  $R_3C^+$  und  $Cl^-$  spalten. Die gelbe Farbe der Lösung wurde auf das Vorhandensein eines gelben Kations zurückgeführt. Baeyer stimmte dieser Interpretation zu, hat dann aber noch eine ergänzende Hypothese aufgestellt, die, wie ich glaube, die Klarheit unserer Interpretation allerdings nicht gerade erhöht.

Nach Baeyer<sup>3)</sup> existiert das Triphenylmethylchlorid nicht nur in zwei verschiedenen Zuständen, dem ionisierten und dem nicht ionisierten, sondern diese beiden Zustände sollen sich auch noch von zwei verschiedenen Arten des Triphenylmethylchlorids herleiten. Die von ihm angenommenen beiden Varietäten des Chlorids sollen die gleiche chemische Konstitution haben, sich aber in folgendem unterscheiden: Die eine Art ist salzartig und ionisierbar, die andere esterartig und nicht ionisierbar. In der ionisierbaren Modifikation ist das Chlor an das zentrale Kohlenstoffatom durch eine Valenz gebunden, die sich ihrem Wesen nach von derjenigen Valenz, welche in der nicht ionisierbaren Form anzunehmen ist, unterscheidet:



Die Valenz in der letzteren Verbindung ist die eigentliche »Carbonium-Valenz«, und durch ihr Vorhandensein in einer Substanz wird deren Färbung bedingt. Es ist jedoch bisher in keinem Falle gelungen, irgend einen chemischen Körper als solchen in diesen beiden Formen zu isolieren; es soll aber häufig unter dem Einfluß gewisser Reagenzien die gewöhnliche, nicht ionisierbare Carbinol-Valenz leicht in die ionisierbare Carbonium-Valenz übergehen, so z. B. beim Zufügen von Alkalien zu Phenolphthaleinen, von Säuren zu Werners Carboxoniumbasen etc. In diesen Fällen existiert demgemäß auch eine »Carbonium-Isomerie«. Diese von Baeyer gegebene Erklärung ist mehr oder weniger vollständig von einer Reihe von Chemikern angenommen worden.

Mir scheint es jedoch, als ob wir hiermit einem recht erheblichen Irrtum zum Opfer fallen würden. Denn erstens ist es fast unmöglich zu verstehen, wie zwei in ihrer Zusammensetzung und Konstitution, strukturell und räumlich, identische Substanzen sich in irgend einem Merkmal, z. B. der Farbe, unterscheiden sollen, und zweitens will es mir, selbst wenn man einmal annehmen wollte, daß zwei strukturidentische Körper erheblich von einander verschieden sein könnten, nicht möglich scheinen, diese Verschiedenheit logisch damit zu erklären, daß

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2018 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2405 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 569 [1905].

der eine dieser Körper ionisierbar ist, der andere aber nicht. Die Ionisierbarkeit ist, wie ich diesen Begriff verstehe, doch keineswegs eine dem Körper als solchem zukommende Eigenschaft, sondern bezieht sich — ebenso wie der Begriff der Löslichkeit, der Schmelzbarkeit usw. — lediglich auf irgend einen späteren Zustand dieses Körpers. Die auf die Ionisierbarkeit zurückzuführenden Eigenschaften können aber erst dann zutage treten, wenn die betreffende Substanz mit irgend einem dissoziierenden Solvens in Reaktion getreten und hierdurch ionisiert worden ist. Unter solchen Bedingungen handelt es sich dann aber offenkundig nicht mehr um den ursprünglich gegebenen Körper. Andererseits kann dieselbe Substanz als ionisierbar oder als nicht ionisierbar betrachtet werden, je nach dem Lösungsmittel oder der Konzentration, die wir gerade im Sinne haben. Natriumchlorid z. B. ist natürlich vollkommen ionisierbar; eine konzentrierte wäßrige Lösung desselben enthält jedoch zwei Arten von Natriumchlorid, nämlich dissoziiertes und nicht in die Ionen dissoziiertes Salz, und diese beiden Formen unterscheiden sich von einander in der elektrischen Leitfähigkeit, der Reaktionsfähigkeit usw. Eine und dieselbe Substanz kann so, falls sie überhaupt ionisierbar ist, eine ganze Menge von neuen Eigenschaften zeigen, je nachdem sie unter den gegebenen Bedingungen ionisiert ist oder nicht. Während aber die Ionisierbarkeit einer Substanz keine Erklärung dafür bieten kann, daß diese Substanz als solche gewisse Eigenschaften besitzt, vermag der ionisierte Zustand dieser selben Substanz eine völlig zufriedenstellende Erklärung für die Eigenschaften der in Rede stehenden Verbindung in dem neuen Zustand abzugeben. Die »Carbonium-Isomerie« erscheint mir deshalb als eine Unmöglichkeit, sobald wir sie in dem Sinne verstehen, daß sie die erfolgte Umwandlung einer nicht ionisierbaren Substanz in eine strukturell identische, aber ionisierbare Verbindung bedeutet. Auch die »Carbonium-Valenz« kann, falls meine Interpretation der ihr von Baeyer gegebenen Bedeutung zutrifft, meiner Ansicht nach nicht die Basis für eine Erklärung bilden, warum ein Körper als solcher eine Färbung oder irgend eine andere charakteristische Eigenschaft besitzt. Wenn wir aber die »Carbonium-Valenz« in dem Sinne auslegen, daß sie nicht lediglich die Fähigkeit zur Ionisation bedeutet, sondern dafür ein Ausdruck ist, daß der betreffende ionisierbare Körper tatsächlich in ionisiertem Zustande vorliegt, dann handelt es sich allerdings um ein ganz anderes Problem. In diesem Fall können wir aber auch die alte Nomenklatur und ebenso die alte Bezeichnung beibehalten: Triphenylmethylchlorid wird dann im farblosen undissoziierten Zustande die Formel (I) und im farbigen dissoziierten Zustande die Formel (II) haben:



Dasselbe gilt für die Phenolphthaleine, die Wernerschen Carboxoniumsalze, die Aurine, die Fuchsin-Farbstoffe usw. Bei allen diesen Körpern würde dann die Bezeichnung »Carbonium-Valenz« lediglich bedeuten, daß sie in elektrolytisch dissoziiertem Zustande vorliegen. Genau die gleiche Anschauung habe ich aber bereits vor einiger Zeit bezüglich der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe veröffentlicht<sup>1)</sup>. Ich zeigte damals, daß man, von den basischen Eigenschaften des zentralen Kohlenstoffatoms ausgehend, eine folgerichtige Theorie aufstellen kann, welche die Konstitution des Malachitgrüns, Pararosanilins, Hydrocyan-pararosanilins und anderer Farbstoffe von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus erläutert.

#### Chinocarboniumsalze.

Das in dieser Mitteilung beigebrachte experimentelle Material zwingt uns jetzt, den Gedanken aufzugeben, daß die Entstehung der Färbung lediglich auf den ionisierten Zustand eines isonierbaren Körpers zurückzuführen ist. Es hat sich vielmehr zeigen lassen, daß das Auftreten der Farbe Hand in Hand geht mit einer Tautomerisation des ungefärbten Stoffes zu einer chinoiden Modifikation. Die gefärbten Chloride und Sulfate sind Salze, die sich von der »Chinocarboniumbase«  $R_2C:$

 ableiten. Die Carbinole selbst, wie

auch ihre Salze, lösen sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe und sind nach den von Walden ausgeführten Messungen schwache Elektrolyte. Hieraus folgt, daß sie in gewissem Umfange in dem genannten Lösungsmittel als wahre Carboniumbasen enthalten sein müssen. Soweit, als wir uns nun die basischen Eigenschaften des Kations an einem bestimmten Kohlenstoffatom lokalisiert denken können, muß dieses Kohlenstoffatom das *p*-Chinonkohlenstoffatom C\* sein, denn mit diesem stehen die sauren Radikale in direktem Zusammenhang. Das Chinocarboniumhydroxyd des Triphenylcarbinols kann so als ein sekundäres Chinol aufgefaßt werden und ist, wie alle sekundären Chinole dieser Art, sehr unbeständig. Die Chinocarboniumsalze dieses Chinols sind indessen stabiler und zeigen weit geringere Tendenz als die freie Base, sich wieder rückwärts zur benzoiden Form zu tautomerisieren. Während bei den einfachen Einkernchinolen von Zincke, Auwers und Bamberger sekundäre Chinole überhaupt nicht existenzfähig sind, dürfte in der Triphenylmethanreihe der analoge Typus der Chinocarboniumhydroxyde als solcher wenigstens

<sup>1)</sup> Diese Berichte **85**, 2402 [1902].

unter bestimmten Bedingungen, zweifellos aber in der Form von Salzen, den »Chinocarboniumsalzen«, beständig sein. Von diesem Gesichtspunkt aus ist zu erwarten, daß das Tri-*p*-tolylcarbinol ein bei weitem haltbareres Chinoniumhydroxyd, -chlorid, -sulfat usw. bilden wird, weil es sich in diesem Fall um tertiäre, nicht aber um sekundäre Chinole handelt. Dies kann auch der Grund sein, weshalb das Tri-*p*-anisylcarbinol von Baeyer<sup>2)</sup> mit Salpeter- und Schwefelsäure stabilere Chinocarboniumsalze bildet als das einfache Triphenylcarbinol. Diese Frage soll jedoch noch eingehend experimentell untersucht werden.

Die hier gegebene Interpretation für die Natur und die Ursache des basischen Charakters dieser Körper unterscheidet sich wesentlich von der Auffassung Kehrmanns. Nach dessen Hypothese sollten, worauf bereits Baeyer hingewiesen hat, die trisubstituierten Derivate des Triphenylcarbinols, wie z. B. das Trimethoxytriphenylcarbinol, nur dann gefärbte chinoide Salze bilden, wenn gleichzeitig eine Methoxygruppe unter Schaffung eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms abgespalten würde, welches dann seinerseits Salz- oder Schwefelsäure addieren könnte. Infolgedessen müßten die sich so ergebenden gefärbten Salze nicht mehr Tautomere des ursprünglichen trisubstituierten Produktes darstellen, und es sollte unmöglich sein, diese nur disubstituierten Stoffe durch einfache Umlagerung wieder in das Ausgangsmaterial überzuführen. Auf Grund meiner Theorie der Chinocarboniumbasen und -salze muß dagegen jede Verbindung vom Triphenylmethantypus in zwei tautomeren Formen existieren — eine Auffassung, zu welcher sich übrigens auch Hantzsch<sup>3)</sup> vor kurzem bekannt hat.

Das basische Kohlenstoffatom in den Chinocarboniumsalzen nimmt demnach genau die gleiche Stellung ein, wie das basische Sauerstoffatom in den Oxoniumbasen vom Pyrontypus. Hiernach harrt aber noch die wichtige Frage ihrer Lösung, ob es nicht trotz allem die spezielle Konfiguration der betreffenden Verbindungen, nicht aber die besondere Natur eines einzelnen Elementes, ist, welche für das Auftreten von basischen Eigenschaften verantwortlich erscheint. Es wäre dann auch keineswegs überraschend, wenn noch andere Elemente als Kohlenstoff und Sauerstoff, z. B. Stickstoff und Schwefel, in ähnlicher Stellung ebenfalls basische Eigenschaften aufweisen würden.

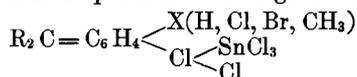
#### Doppelsalze mit Metallhalogeniden.

Sämtliche Carbinolchloride geben, wenn sie in Benzol oder einem ähnlichen indifferenten Mittel gelöst sind, mit den Halogeniden einiger Metalle, wie z. B. des Zinns, Antimons, Eisens oder Zinks, intensiv

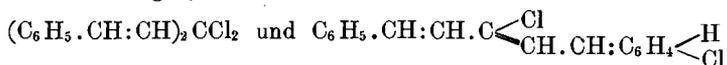
<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2402 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1199 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 2478 [1906].

gefärbte Doppelsalze. Nach der Auffassung von Kehrmann und Hantzsch stellen diese Körper Vereinigungsprodukte der Metallhalogenide mit den zuvor durch Tautomerisation entstandenen chinoiden Formen der betreffenden Carbinolchloride dar. Dieser Ansicht schließe ich mich an, und ich betrachte die betreffenden Substanzen als Verbindungen der Chinocarboniumchloride mit Metallhalogeniden. Allerdings ist nicht zu leugnen, daß hier lediglich ein Analogieschluß vorliegt, aber für das tatsächliche Vorhandensein einer solchen Analogie sprechen alle bisher gemachten Beobachtungen. Vor allem fällt hierbei die auffallende Ähnlichkeit in den äußeren Eigenschaften, im besonderen die prachtvolle Färbung der Doppelsalze einerseits, der Sulfate und Polysulfate andererseits, in die Augen. So ist z. B. das Polysulfat des Tri-*p*-chlortriphenylcarbinols in seinem Aussehen fast identisch mit dem Zinnchloriddoppelsalz desselben Carbinolchlorids. Das Gleiche gilt auch für die Polysulfate und die Doppelsalze des zugehörigen Bromderivats. Die Konstitution der Doppelsalze muß dementsprechend die folgende sein:



Aber nicht nur die Triphenyl-, sondern auch recht zahlreiche Diphenylmethan-Derivate bilden ähnliche gefärbte Doppelsalze. Ich habe schon vor einiger Zeit gezeigt, daß das Benzophenondichlorid in mancher Hinsicht dem Triphenylmethylchlorid gleicht. Ebenso wie letzteres gibt es mit Schwefeldioxyd eine gelbe Lösung, die elektrisches Leitvermögen besitzt<sup>1)</sup>; mit Zinn- und Antimonchlorid vereinigt es sich zu roten Doppelsalzen<sup>2)</sup>, und mit Silbersulfat liefert es, wie ich jetzt gefunden habe, ein gelbes Sulfat. Straus und Ecker<sup>3)</sup> haben vor kurzem diese Beobachtungen bestätigt, und gleichzeitig darauf aufmerksam gemacht, daß sich Dicinnamenyldichlormethan in seinem Verhalten noch enger an das Triphenylchlormethan anschließt, als dies beim Benzophenondichlorid der Fall ist. Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Ansichten müssen wir nun erwarten, daß das Diphenyldichlormethan ganz ebenso wie das Triphenylmethanderivat befähigt sein sollte, in zwei tautomeren Formen, nämlich einer benzoiden und chinoiden Form, zu existieren. Die gleiche Auffassung läßt sich dann auch auf das Dicinnamenyldichlormethan übertragen, von welchem die beiden Modifikationen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2405 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1837 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 2977 [1906].

zu erwarten sind. Es sollte übrigens nicht schwer halten, diese Frage experimentell durch Untersuchung der Dibrom- oder Dijoddicinnamendichlormethane zu lösen.

Das Benzotrichlorid selbst färbt sich zwar nicht mit Silbersulfat, gibt aber mit Antimonpentachlorid einen orangefarbenen Niederschlag.

Augenscheinlich üben die Metallhalogenide einen äußerst starken tautomerisierenden Einfluß auf eine große Zahl von Benzolderivaten aus, und zwar scheint diese Fähigkeit, andere Verbindungen in die chinoide Form umzuwandeln, bei ihnen etwa so stark entwickelt zu sein wie bei der Schwefelsäure. Die Hunderte und Tausende von aromatischen Verbindungen, welche sich beim Zufügen von Schwefelsäure oder Metallhalogeniden zu ihren Lösungen in indifferenten Stoffen färben, tun dies mithin infolge ihrer Tautomerisation zu einer chinoiden Konfiguration.

#### Metallorganische Derivate.

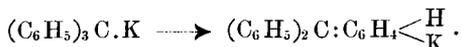
Von großem Interesse ist die kürzlich von Schmidlin<sup>1)</sup> beschriebene Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans. Zweifellos existiert auch dieser Körper in zwei verschiedenen tautomeren Formen, einer benzoiden und einer chinoiden, wie dies schon Schmidlin auseinandergesetzt hat. Es scheint mir jedoch, als ob sich das ganze Verhalten des Körpers auf die Tatsache zurückführen läßt, daß Äther auf die normale benzoide Magnesiumverbindung eine tautomerisierende Wirkung ausübt, ähnlich wie das Schwefeldioxyd auf die Carbinolchloride und wie alle Lösungsmittel auf die Carbinolsulfate. Hierdurch erklärt es sich, daß selbst in Äther der feste unlösliche Anteil weiß erscheint, während die Lösung gelb ist. Wird nun ein solches Gemisch von Lösung und fester Substanz mit Kohlendioxyd behandelt, so bildet sich Triphenylessigsäure entweder gar nicht oder doch nur in Spuren, weil eben nur das, was in Lösung ist, reagieren kann — und dies ist die chinoide Form. Diese chinoide Form wird aber, wie Schmidlin gezeigt hat, von Kohlendioxyd nicht angegriffen.

Der Schmidlinschen Magnesiumverbindung ähnlich ist das Kaliumderivat des Triphenylmethans<sup>2)</sup>. Seine intensiv rote Farbe, sowie die Tatsache, daß es bei der Behandlung mit Benzoylchlorid zwei isomere Kohlenwasserstoffe entstehen läßt, genau so wie die Mag-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 628, 4183 [1906].

<sup>2)</sup> Hanriot und St. Pierre, Bull. Soc. Chim. [3] **1**, 774 [1889]. — Gomberg und Cone, diese Berichte **39**, 2958 [1906].

nesiumverbindung bei der Einwirkung des Benzaldehyds, deuten darauf hin, daß auch die Kaliumverbindung zur Tautomerisation befähigt ist:



Die instabilen gefärbten Körper und die Farbstoffe.

Bei der Entstehung eines gefärbten Körpers aus einer ungefärbten Substanz haben wir die folgenden drei Faktoren im Auge zu behalten: 1. die Tautomerisation zu einer chinoiden Form, 2. das Annehmen von basischem oder salzartigem Charakter und 3. die Ionisation eines sich hierbei bildenden Elektrolyten. Von diesen drei Faktoren darf jedoch nur der ersterwähnte größere Wichtigkeit beanspruchen, während die beiden anderen lediglich zufälliger Art sind. In der gelben Lösung des Triphenylmethylchlorids in flüssigem Schwefeldioxyd finden wir alle drei Faktoren vereint: die ursprüngliche Substanz ist tautomerisiert, der neue Körper hat die Eigenschaften eines Salzes und ist elektrolytisch dissoziiert. Die Frage kann nun so gestellt werden: Ist es nicht möglich, daß das Carbinolchlorid zuerst dissoziiert und sich dann erst das farblose Kation  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  durch Tautomerisation in das farbige Kation  $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{H} \\ \leftarrow \\ \text{---} \end{matrix}\right]^+$  umwandelt? Eine derartige »Ionoisomerie« oder »Ionotautomerie« ist, allgemein gesprochen, durchaus möglich. Eine solche Auffassung findet sogar eine Stütze in der Tatsache, daß beim Verdampfen des dissoziierenden Lösungsmittels, oder beim Ersatz desselben durch ein nicht dissoziierendes Solvens, die Substanz in ihrer ursprünglichen farblosen Modifikation, sei es in festem oder in gelöstem Zustande, zurückerhalten wird. Eine Entscheidung der obigen Frage läßt sich beim Triphenylmethylchlorid selbst nicht herbeiführen, aber wir dürfen aus der Analogie der Chloride mit den Sulfaten den Schluß ziehen, daß die Tautomerisation der Ionisation zeitlich vorangeht, und daß schon der erstere Prozeß an sich genügend ist, um das Auftreten der Färbung hervorzurufen. Ich habe weiter oben gezeigt, daß die Chinocarboniumsulfate nicht nur in Schwefeldioxyd, sondern auch in nichtdissoziierenden Solvenzien und selbst in festem Zustande gefärbt sind. Wir müssen hieraus den Schluß ziehen, daß die Ionisation der Salze lediglich eine zufällige Erscheinung ist, die davon abhängt, ob der Vorgang der Tautomerisation in einem dissoziierenden oder in einem nichtdissoziierenden Medium sich abspielt. Das bei einer solchen Dissoziation entstehende Kation wird nur dann — und nur deshalb — gefärbt sein, wenn auch das undissoziierte Salz selbst gefärbt ist. In bezug auf die Beziehung zwischen Farbe und Ionisation hat übrigens

auch Hantzsch<sup>1)</sup> vor kurzem eine ganz ähnliche Ansicht zum Ausdruck gebracht.

Aber selbst das Annehmen basischer Eigenschaften seitens des Chinonkohlenstoffatoms ist, wenn man die darauf folgende Dissoziation außer Acht läßt, kein für das Entstehen der Färbung wesentlicher Faktor. Das gleichzeitige Auftreten des salzartigen Charakters und der Färbung bei einer Verbindung ist eine sehr häufige Erscheinung, aber diese beiden Faktoren stehen nicht im Verhältnis von Ursache und Wirkung zu einander. In der uns hier interessierenden Reihe kennt man zahlreiche Beispiele dafür, daß sich Färbungen zeigen, ohne daß die Substanz gleichzeitig basische oder salzartige Eigenschaften annimmt — vielleicht ist das Triphenylmethyl selbst hierfür das wichtigste Beispiel. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt in Lösung die Formel  $(C_6H_5)_2C:C_6H_4 \begin{matrix} H \\ \swarrow \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$ . Die Lösungen des Triphenylmethyls und seiner Analogen in Benzol weisen glänzende Färbungen auf, die in ihrer Intensität denen der Farbstoffe selbst durchaus gleichkommen. Triphenylmethyl enthält ganz die gleiche chinoide Gruppe wie die Chinocarboniumsalze, kann aber nicht als Salz aufgefaßt werden. Das Diphenylchinomethan von Bistrzycki und Herbst, die Aurine, alles dies sind gefärbte Körper, obgleich sie, soweit der chinoide Ring in Betracht kommt, weder Basen, noch Säuren, noch Salze darstellen. Die alte Anschauung bezüglich der Funktion der chinoiden Gruppe scheint mir demnach auch noch heute zu Recht zu bestehen, und auch jetzt noch muß das Vorhandensein einer solchen Gruppe als der einzig wesentliche Faktor für das Auftreten der Färbung bei einem Derivat der Triphenylmethanreihe gelten. Alle anderen Faktoren können in dem gleichen Sinne wirksam sein, sie besitzen aber keine ausschlaggebende Bedeutung. Sie können die Tautomerisation begünstigen, die sich bildende tautomere Verbindung stabiler machen und die färberischen Eigenschaften der betreffenden Substanz verstärken, aber sie lassen sich nicht verantwortlich machen für das Auftreten der Färbung als solcher.

Thiele<sup>2)</sup>, Kauffmann<sup>3)</sup> und Baeyer<sup>4)</sup> haben darauf hingewiesen, daß für das Entstehen einer Färbung nur der durch die Grup-

pierung  dargestellte Teil des chinoiden Ringes in Betracht kommt, da auch die Fulvene, welche das hier fehlende obere Kohlenstoff-

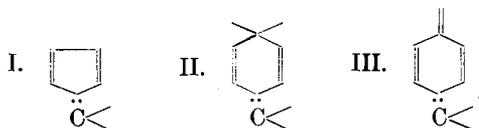
<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1090 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 666 [1900].

<sup>3)</sup> Ahrens'sche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **9**, 280 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 2851 [1904].

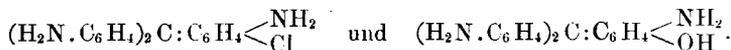
atom ebenfalls nicht enthalten, gefärbt sind. Die Chinocarboniumsalze und das Triphenylmethyl stehen nun bezüglich ihrer Konstitution in der Mitte zwischen den Fulvenen und den eigentlichen Farbstoffen. Die Stabilität ist bei diesen Salzen am geringsten entwickelt, und zwar aus dem folgenden Grunde: In den Fulvenen (Typus I) ist keine Rückverwandlung der chinoiden in die benzoide Form durch Tautomerisation möglich; der Chinotypus III erfordert für den Eintritt der Tautomerisation eine vorausgehende Addition eines Moleküls irgend einer anderen Substanz, z. B. Wasser, Säure oder Alkali. Die Chinocarboniumsalze (II) sind jedoch nichts anderes als die tautomeren Formen, d. h. die Chinole, der entsprechenden Carbinole und gehen, wie alle anderen Chinole, leicht wieder in die tautomere benzoide Form zurück.



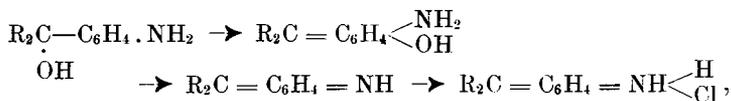
Die Parafuchsin-Formel von Rosenstiel hat wiederholt aus dem Grunde ihre Verteidiger gefunden, weil das Triphenylmethylchlorid, die Muttersubstanz der gesamten Reihe, ein leidlich beständiger Körper ist, und weil sich das Parafuchsin bei der Behandlung mit Alkalien ähnlich wie Triphenylmethylchlorid verhält und hierbei das entsprechende amidierete Carbinol liefert. Aus ihren Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Fuchsin-Farbstoffe kamen Hantzsch und Osswald<sup>1)</sup> zu der Schlußfolgerung, daß die hypothetische Verbindung im Sinne der Rosenstielschen Formel als das Chlorid der *pseudo*-Base aufzufassen sei, während das Parafuchsin das Chlorid der wirklichen Imoniumbase darstelle. Hieraus ergibt sich, daß die beiden Chloride im Verhältnis von Tautomeren zu einander stehen. Während aber nur eines dieser beiden Chloride bekannt ist, wiesen Hantzsch und Osswald nach, daß beide Hydroxyde, nämlich das Imoniumhydroxyd wie auch das Carbinol, existenzfähig sind. Von dem Standpunkt aus, den ich in dieser Mitteilung erläutere und vertreten habe, erscheint es jedoch klar, daß weder die beiden Hydroxyde, noch die beiden Chloride als mit einander tautomer betrachtet werden dürfen. Aus dem, was im experimentellen Teil dieser Abhandlung über wirkliche chinoid konstituierte Tautomere gesagt worden ist, ergibt sich nämlich, daß die eigentlichen chinoiden Tautomeren, von welchen das eine dem hypothetischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 278 [1900].

Chlorid von Rosenstiel, das andere aber dem wirklichen Pararos-anilin entspricht, die folgenden Formeln haben müssen:



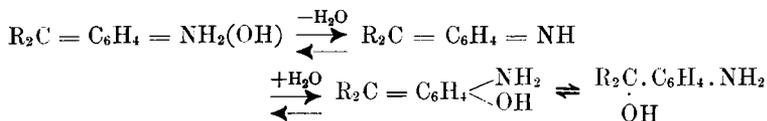
Die Bildung des Parafuchsin aus dem Pararos-anilin unter der Einwirkung von Säuren wird sich dann in folgender Weise vollziehen:



d. h. es wird zunächst eine Tautomerisation des Carbinols zum Chinol eintreten, dann wird aus letzterem, da das Chinol die unbeständige Gruppierung eines tertiären  $\alpha$ -Aminoalkohols darstellt, durch Wasserabspaltung ein Chinonimid hervorgehen, und schließlich wird, da sich die Tautomerisation mit Hülfe von Säuren vollzogen hat, das Chinonimid sich naturgemäß mit der betreffenden Säure zu einem Imoniumsalz vereinigen. Dieser Übergang in den Salztypus verleiht dann, wie dies auch bei allen anderen Chinonimiden der Fall ist, dem Gesamtmolekül größere Stabilität. Ferner ist aber die Verbindung durch den Übergang in die Salzform löslich geworden, und wenn man sie nunmehr in Wasser aufnimmt, so wird sie ein Kation entstehen lassen, welches ein Wasserstoffatom mehr als das Chinonimid enthält; aus diesem Grunde kann der färberische Effekt des Salzes dem Grade nach ein anderer sein, als derjenige des freien Imins. Aber selbst wenn dieser letzte Schritt in der Kette von Umwandlungen, d. h. die Bildung des Salzes, nicht gemacht werden sollte, so müßten wir doch eine gefärbte Substanz erhalten. Diese Annahme steht mit den experimentellen Ergebnissen in vollem Einklange, denn die Chinonimide sind zwar, wie Baeyer gezeigt hat, sehr unbeständig, können aber immerhin bestehen und sind gefärbt.

Wird das Parafuchsin mit einem Alkali behandelt, so muß es die gleichen Umwandlungen, jedoch in der umgekehrten Reihenfolge, erleiden. In diesem Fall entsteht zuerst das Imoniumhydroxyd, und dieses wird sich dann, wie alle anderen Ammoniumbasen, zum Teil in freies Imid und Wasser spalten. Nun sind aber die Chinonimide nach Beobachtungen von Baeyer wenig stabil und haben die Neigung, sich wieder mit Wasser zu vereinigen. Das erste, aus der Assimilation von Wasser durch das Chinonimid hervorgehende Produkt muß das Chinol sein; da jedoch letzteres die tautomere Form des Carbinols darstellt und dieses Carbinol in Wasser unlöslich ist, so wird

der zunächst zwischen den folgenden vier Verbindungen vorhandene Gleichgewichtszustand:



fortgesetzt gestört werden, bis alles wieder in das Carbinol übergegangen ist.

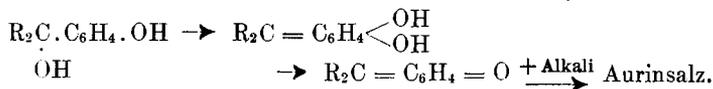
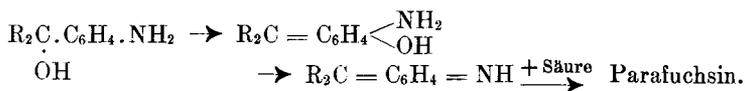
Weiterhin läßt dann auch ein Vergleich der beiden Formeln, die für das Imoniumhydroxyd und das Carbinol aufgestellt wurden, die Tatsache klar erkennen, daß diese beiden nicht als miteinander tautomer aufgefaßt werden können. Die Umwandlung der einen dieser Verbindungen in die andere bringt nicht nur eine Verschiebung von Valenzen mit sich, sondern gleichzeitig auch eine Vergrößerungen der Zahl der Valenzen um zwei, da der anfangs dreiwertige Stickstoff in die fünfwertige Form übergegangen ist. Es handelt sich hierbei um die gleiche Beziehung, die zwischen dem

Hydroxylamin,  $\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$ , und dem hypothetischen Ammoniakoxyd,

$\text{O} = \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ , besteht. Derselbe Unterschied wie zwischen den Hy-

droxyden besteht auch zwischen den beiden Chloriden, nämlich dem noch unbekanntem Chlorid im Sinne der Rosenstielschen Formel und dem wirklichen Parafuchsin. Veränderungen dieser Art können nun nicht durch bloße Tautomerisation hervorgerufen werden, sondern hängen von bestimmten chemischen Vorgängen ab, wie z. B. einer Hydrolyse, Oxydation, Reduktion usw.

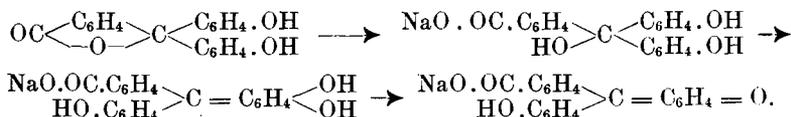
Von dem hier klargelegten Standpunkt aus erscheint die Bildung des Parafuchsin als ein der Entstehung der Aurine aus den entsprechenden Carbinolen durchaus analoger Vorgang:



Bei der Triaminoverbindung wird die Veränderung durch die Gegenwart von Säuren eingeleitet, während sie bei dem trihydroxylierten Körper sich von selbst vollzieht. In dem ersteren Fall ist das dritte Produkt der Reaktion ein Chinonimin; es tritt mit Säuren zu Salzen zusammen und wird infolgedessen beständiger, aber gleichzeitig

auch löslich. Bei den Aurinen dagegen ist das dritte Produkt der Reaktion als solches stabil, doch besitzt es wegen seines phenolartigen Charakters die Fähigkeit zur Salzbildung mit Alkalien durch Substitution des Hydroxylwasserstoffatoms und wird aus diesem Grunde leichter löslich.

Mit Hülfe der gleichen Entwicklungen läßt sich nunmehr auch das Verhalten der Phthaleine gegen Alkalien durch die folgende Formelreihe wiedergeben:



Die Tatsache, daß infolge der Tautomerisation das *p*-Kohlenstoffatom des Chinonringes basische Eigenschaften annehmen und die Entstehung von Chinocarboniumsalzen veranlassen kann, muß nun auch einen gewissen Einfluß auf unsere Ansichten über die Konstitution der Azoxonium-, Azthionium und Carboxoniumderivate ausüben. Zweifellos werden sich die verschiedenen Chinocarboniumsalze voneinander durch den Grad ihrer Stabilität unterscheiden. Baeyer hat bereits gezeigt, daß das Trianisylcarbinol weit leichter Sulfate und Nitrate bildet, als das Triphenylcarbinol, und daß die hierbei entstehenden Salze ziemlich stabil sind. Die Einführung anderer als der Methoxygruppe wird vielleicht noch einen größeren Effekt in dieser Richtung ausüben.

#### IV. Konstitution des Triphenylmethyls.

Versucht man, die Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls lediglich auf Grund des chemischen Verhaltens dieses Kohlenwasserstoffs zu entscheiden, so findet man bald, daß sich hierbei einander völlig widersprechende Schlußfolgerungen ergeben. So bevorzugt Jacobson<sup>1)</sup> die chinoide Formulierung, während Hantzsch<sup>2)</sup>, der sich in so vielen anderen Fällen als überzeugter Anhänger und energischer Verteidiger derartiger Formeln zu erkennen gegeben hat, aus dem Verhalten des Triphenylmethyls den Schluß zieht, daß es Hexaphenyläthan ist, und daß die »verschiedenen anderen, dem merkwürdigen Kohlenwasserstoff erteilten Formeln doch mit seiner Bildung und seinem Verhalten nur gezwungen in Übereinstimmung gebracht werden können«.

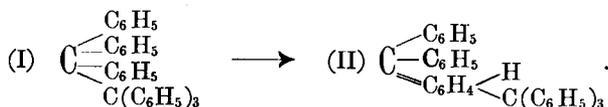
Alle diejenigen aber, die sich an der Diskussion über die Konstitution des Triphenylmethyls beteiligten, haben — mit Ausnahme von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 196 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2480 [1906].

Tschitschibabin — eine Tatsache völlig übersehen, nämlich den Umstand, auf welchen ich wiederholt<sup>1)</sup> die Aufmerksamkeit gelenkt habe, daß es zwei Arten von Triphenylmethyl gibt: die farblose, feste Modifikation und die gelbe, in den Lösungen anzunehmende Form. Jacobsons mir im übrigen besonders glücklich erscheinende Interpretation trifft jedoch nur so lange zu, als es sich um den in Lösung befindlichen Kohlenwasserstoff handelt; an und für sich ist diese Interpretation jedoch nicht zur Erklärung der bekannten Reaktionen des Körpers ausreichend. Wenn wir aber in Rechnung ziehen, daß zwei tautomere Triphenylmethyle  $C_{35}H_{30}$  existieren, und ferner die Annahme machen, daß das Radikal  $(C_6H_5)_3C$  bereits als solches zur Existenz und auch zur Tautomerisation befähigt ist, dann erscheint uns der ganze chemische Charakter des Triphenylmethylyls als folgerichtig und leicht erklärbar.

Wie haben wir uns nun die Konstitution des festen und farblosen Triphenylmethylyls zu denken? Wenn wir es als Hexaphenyläthan (I) auffassen, so dürfen wir es ebenfalls als einen Abkömmling des Triphenylmethans, nämlich als ein Triphenylmethyl-triphenylmethan, ansprechen. Als eine so konstituierte Verbindung kann es sich, ähnlich wie das Triphenylchlormethan, durch Tautomerisation in eine chinoid Form (II) umwandeln:

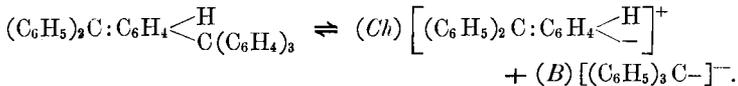


Diese Tautomerisation wird durch jedes Lösungsmittel in die Wege geleitet, denn der farblose, feste Kohlenwasserstoff wird von allen, bisher in dieser Richtung untersuchten Solventien mit gelber Farbe aufgenommen. Da beim Verdunsten der verschiedenen Lösungen das Triphenylmethyl jedoch in der ungefärbten Form zurück-erhalten wird, so gilt die Konstitutionsformel (II), die eine Vereinigung zweier Triphenylmethylradikale darstellt, von welchen das eine benzoid, das andere aber chinoid gebaut, für ihn nur so lange, als er sich in Lösung befindet.

Wie soll man nun aber die quantitative Bildung des Triphenylmethylperoxyds, des Triphenylmethyljodids und ähnlicher Verbindungen, welche nur die benzoide Konfiguration des Triphenylmethylradikals enthalten, aus einem so konstituierten Kohlenwasserstoff erklären?

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2729 [1901]; **35**, 2406 [1902]; **37**, 2036 [1904].

Walden<sup>1)</sup>, sowie Gomberg und Cone<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß eine Lösung des Triphenylmethyls in flüssigem Schwefeldioxyd eine ziemlich erhebliche elektrische Leitfähigkeit besitzt, und daß die molekulare Leitfähigkeit des Kohlenwasserstoffes mit der Verdünnung zunimmt, gerade so, wie dies bei den ionisierbaren Salzen der Fall ist. Aus diesem Verhalten müssen wir notwendiger Weise den Schluß ziehen, daß Triphenylmethyl tatsächlich in zwei Ionen dissoziiert ist. Aus dem, was wir in bezug auf den basischen Charakter des Kohlenstoffatoms in der Chinocarbonium-Konfiguration, sowie über den wahrscheinlich »negativierenden« Einfluß dreier Phenylgruppen wissen, die direkt an das Zentralkohlenstoffatom gebunden sind, erscheint dann die weitere Folgerung berechtigt, daß sich die Dissoziation des gelösten Kohlenwasserstoffes im Sinne des folgenden Schemas vollziehen wird:



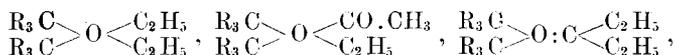
Wie dies so häufig bei anderen Gelegenheiten geschehen ist, werden wir auch in bezug auf das Triphenylmethyl mit Recht annehmen dürfen, daß eine gleichartige Ionisation selbst in nicht dissoziierenden Solventien eintritt, z. B. in Benzol, Petroläther usw. Während aber im flüssigen Schwefeldioxyd das Gleichgewicht ganz erheblich zugunsten des dissoziierten Zustandes verschoben erscheint, wird in anderen Medien die Zahl der Ionen in Wirklichkeit einen für die direkte Bestimmung zu geringen Bruchteil ausmachen. Wenn nun Jod in irgend eine Lösung des Triphenylmethyls eingetragen wird, so wird es sich sowohl mit dem Kation, wie auch mit dem Anion vereinigen und hierdurch ein Gemisch der chinoiden und der benzoiden Form des Triphenyljodmethans entstehen lassen. Ist nun unter den Bedingungen des betreffenden Versuchs nur die benzoide Form existenzfähig, wie dies z. B. bei der Anwendung von Benzol als Solvens zutrifft, dann wird sich die chinoide Hälfte des Moleküls zur benzoiden Form tautomerisieren, und wir werden als Endprodukt ausschließlich das normale Triphenyljodmethan gewinnen. Reagiert das Triphenylmethyl mit Sauerstoff, so kann nur das Anion an der Einwirkung teilhaben, da die Konstitution des Triphenylmethylperoxyds durch die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{O}.\text{O}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  auszudrücken ist. Da nun aber die Ausbeute an dem Peroxyd fast quantitativ ist, so werden wir zu der Schlußfolgerung gezwungen, daß sich das chinoide Kation (Ch) zu dem benzoiden Anion (B) tautomerisieren kann, und

<sup>1)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **43**, 443 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 2403 [1904].

auf diesem Wege ebenfalls in das Peroxyd umgewandelt wird. Die »Monotautomerie« erscheint so als eine logische Deduktion aus dem Verhalten des Triphenylmethyls.

Es erscheint nunmehr klar, weshalb sich Triphenylmethyl in Äthern, Estern und Ketonen mit gelber Farbe löst, während die später auskristallisierenden Verbindungen mit den folgenden allgemeinen Formeln:



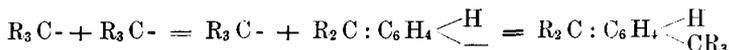
farblos sind.

In diesen Fällen ist es das benzoide Anion, das sich als erstes mit dem vierwertigen Sauerstoff vereinigt; hierauf geht der chinoider Rest durch Tautomerisation kontinuierlich ebenfalls in dieses Anion über, so daß schließlich das gesamte Triphenylmethyl so reagiert, als wenn es ausschließlich aus dem benzoiden Radikal bestanden hätte.

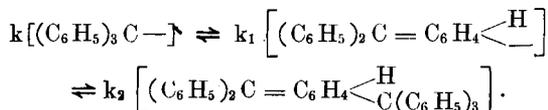
Sämtliche Reaktionen des Triphenylmethyls werden nunmehr verständlich auf Grund der gemeinsamen Basis der folgenden, eng mit einander in Zusammenhang stehenden Hypothesen: 1. Tautomerisation des festen Triphenylmethyls zu einer chinoiden Verbindung mit der von Jacobson vorgeschlagenen Formel; 2. wenigstens teilweise Dissoziation dieser Verbindung in die positiven und negativen Ionen, und zwar in allen Solvenzien; 3. Übergang dieser Ionen in einander durch Tautomerisation.

Diese drei Hypothesen stehen, wie noch betont sei, auch in durchaus folgerichtigem Zusammenhang mit der Annahme, daß festes farbloses Triphenylmethyl in Wirklichkeit Hexaphenyläthan ist; andererseits lassen sie sich jedoch ebenso gut mit der Auffassung in Einklang bringen, daß Triphenylmethyl als das freie Radikal  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  anzusehen ist. Wenn nun Verbindungen und Ionen zur Tautomerisation befähigt sind, so müssen die freien Radikale, ohne eine elektrische Ladung zu besitzen, gleichfalls in zwei tautomeren Formen existieren können. Den soeben dargelegten Sachverhalt können wir demnach auch von folgendem Standpunkt aus bequem überblicken: Wird das Triphenylmethylchlorid seines Chloratoms unter Anwendung von Silber beraubt, so entsteht das freie Radikal  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , und dieses kann sich — sei es aus Gründen der sterischen Hinderung oder wegen einer anderen Ursache — nicht mit einem Radikal seiner eigenen Art vereinigen. Es erhält sich dann in diesem Zustande, so lange es in fester Form verbleibt, beginnt aber sofort, sich zur chinoiden Form zu tautomerisieren, wenn man es in Lösung überführt. In dem Maße wie sich die chinoider Form bildet, vereinigt sie sich jedoch sogleich mit dem noch

nicht tautomerisierten, benzoiden Rest, da die sterische Hinderung einer solchen Addition jetzt nicht mehr vorhanden ist. Die beim Lösen von festem Triphenylmethyl eintretende Reaktion kann demnach wie folgt wiedergegeben werden:



Wie ersichtlich, kommen wir auch auf diesem Wege, wenn wir das feste Triphenylmethyl als das freie Radikal  $(C_6H_5)_3C$  auffassen, zu der Formel von Jacobson. Von diesem Punkt ab sind aber alle weiteren Umsetzungen die gleichen, als wenn wir vom Hexaphenyläthan ausgehen. Die Hypothese bezüglich der Existenzfähigkeit von freiem Triphenylmethyl hat demnach den besonderen Vorteil, daß wir alle Reaktionen des Kohlenwasserstoffs erklären können, ohne die Ionisationstheorie soweit ausdehnen zu müssen, daß sie zu nichts anderem als zu einem leeren Spiel mit Worten wird. Denn wenn man sagt, Triphenylmethylchlorid oder Triphenylmethyl selbst sei in Petroläther zum Teil ionisiert, so ist dies eine Behauptung, welche der experimentellen Prüfung durch Ausführung von Messungen nicht zugänglich ist; wenn wir aber annehmen, daß Triphenylmethyl in festem Zustande ein freies Radikal darstellt, so muß eine Lösung des Kohlenwasserstoffs die folgenden Substanzen im Gleichgewichtszustande enthalten:



Gewöhnlich ist dieses Gleichgewicht stark zugunsten des dritten Körpers verschoben. Ein Reagens, das in die Lösung hineingebracht wird, dürfte aber vorwiegend auf eines der beiden freien Radikale einwirken; das hierdurch gestörte Gleichgewicht wird sich dann jedoch in anderer Form wieder herstellen, worauf die ganze Reaktion weitergehen wird, als ob das eine oder das andere Radikal nur allein in dem Gemisch vorhanden sei.

Die Annahme, daß Triphenylmethyl ein freies Radikal ist, erscheint mir nicht kühner als der Gedanke an ein Hexaphenyläthan mit Eigenschaften, wie wir sie jetzt vom Triphenylmethyl kennen. Ist aber Triphenylmethyl ein freies Radikal, so werden wir ihm selbstverständlich eine in jeder Beziehung weit über das Gewohnte hinausgehende Reaktionsfähigkeit zuschreiben müssen, während es als Hexaphenyläthan ein durchaus stabiler Kohlenwasserstoff sein sollte. Das Entgegengesetzte anzunehmen, hieße zurzeit noch alle bisher bekannten Analogien außer Acht lassen.

Allerdings ist nicht zu leugnen, daß Pentaphenyl-äthan, wie bereits Gomberg und Cone<sup>1)</sup> gezeigt haben, weniger stabil erscheint als die niedriger phenylierten Äthane; so wird es selbst schon von kalter konzentrierter Schwefelsäure angegriffen, und auch sein Schmelzpunkt ist kein scharfer, da es sich beim Verflüssigen zersetzt. Tschitschibabin<sup>2)</sup> hat nun neuerdings gefunden, daß die soeben erwähnte Zersetzung auf eine Oxydation des Kohlenwasserstoffes durch den Luftsauerstoff bei der hohen Temperatur des Schmelzpunktes (ungefähr 175°) zurückzuführen ist, und des weiteren ermittelt, daß Pentaphenyl-äthan auch durch Chlorwasserstoff, und zwar bereits bei 150°, angegriffen wird, wobei sich die Bindung zwischen den beiden Äthankohlenstoffatomen löst. Ferner haben Cone und Robinson in ihrer im gleichen Heft dieser »Berichte« zum Abdruck gelangenden Mitteilung auf Grund einiger im hiesigen chemischen Institut gemachten Beobachtungen die Tatsache publiziert, daß Pentaphenyl-äthan von Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol unter Bildung von Triphenyl-methylchlorid gespalten wird. Aus allen diesen experimentellen Ergebnissen scheint die Schlußfolgerung berechtigt zu sein, daß Hexaphenyl-äthan sich noch weniger stabil erweisen könnte als das Pentaphenylderivat; trotz alledem bleibt jedoch als Tatsache bestehen, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem Pentaphenyl-äthan und dem Triphenylmethyl allzu erheblich ist, um die Auffassung Tschitschibabins zu rechtfertigen, Triphenylmethyl sei Hexaphenyl-äthan. In diesem Sinne sind besonders die folgenden Punkte im Auge zu behalten: Das Pentaphenyl-äthan wird selbst von überschüssiger Chromsäure nur teilweise oxydiert, während das Triphenylmethyl schon, wenn es selbst bei niedriger Temperatur der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt wird, momentan und vollständig oxydiert wird. Ferner kann der erstgenannte Kohlenwasserstoff aus jedem beliebigen Solvens umkrystallisiert werden, während sich das Triphenylmethyl mit nahezu allen Solvenzien vereinigt, gleichgültig, ob dies aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Äther, Ester, Ketone oder Nitrile sind. Schließlich bleibt noch besonders darauf hinzuweisen, daß die Schlußfolgerungen Tschitschibabins umso weniger zwingende sind, als sie sich auf experimentelles Material stützen, welches fast ausschließlich an gelöstem Triphenylmethyl gesammelt wurde, und in Lösung ist Triphenylmethyl sicherlich nicht Hexaphenyl-äthan.

So lange daher eine glatte Synthese des Hexaphenyläthans noch aussteht, müssen die beiden Ansichten über die Konstitution des festen Triphenylmethyls noch neben einander bestehen bleiben — eine Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1468 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 367 [1907].

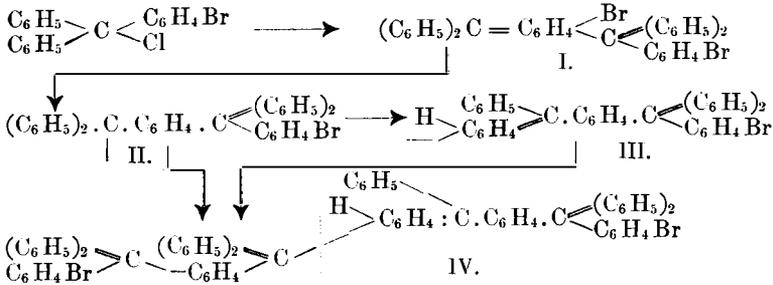
wahl zwischen beiden zu treffen, ist mehr Sache des persönlichen Gefühls als der logischen Deduktion.

Während so die Frage nach der Konstitution der festen, benzoiden Form des Triphenylmethyls zurzeit noch nicht beantwortet werden kann, darf die Konstitution des in Lösung befindlichen Kohlenwasserstoffs schon jetzt als mit befriedigender Sicherheit aufgeklärt gelten: in allen diesen Lösungen ist die tautomere Form des Hexaphenyläthans vorhanden, welche die ihr von Jacobson zugeschriebene Formel besitzt. Diese Schlußfolgerung gründet sich auf die experimentellen Tatsachen, die in der letzten Mitteilung von Gomberg und Cone<sup>1)</sup> veröffentlicht worden sind. In dieser Abhandlung konnte gezeigt werden, daß molekulares Silber aus den *p*-halogenierten Triphenylmethylchloriden nicht allein das Carbinol-Chlor, sondern auch einen gewissen Teil des Ring-Halogens herauspaltet. Ferner wurde ermittelt, daß die Menge des Ring-Halogens, die aus den monohalogenierten Derivaten durch das Metall entfernt wird, nämlich  $\frac{1}{2}$  Atom, in Übereinstimmung steht mit der auf Grund der Jacobsonschen Formel zu erwartenden; dagegen war bei den dihalogenierten Carbinolchloriden der Betrag an abgespaltenem Ring-Halogen größer als dem zu erwartenden halben Atom entsprechen würde, und erreichte bei den trihalogenierten Triphenylmethylchloriden fast ein ganzes Atom. Im Lichte der in der vorliegenden Abhandlung veröffentlichten experimentellen Untersuchungen ist es jedoch nunmehr möglich, auch diese scheinbaren Unstimmigkeiten mit der Theorie in Einklang zu bringen.

Wählen wir als Beispiel das Monobrom-*p*-triphenylchlor-methan. Molekulares Silber verwandelt es, da sich die Reaktion in Benzol abspielt, in die dem Triphenylmethyl analoge Verbindung (I). Unter der weiter fortgesetzten Einwirkung des molekularen Silbers wird dann zunächst das Brom aus dem Chinokern herausgenommen werden; dieser chinoide Kern wird infolge dessen sich in den gewöhnlichen, benzoiden Kern umwandeln, wodurch die Entstehung eines neuen Triphenylmethylradikals (II) veranlaßt wird. Dieses wird sich dann selbstverständlich zum Teil zu der entsprechenden chinoiden Form (III) tautomerisieren. Der nächste Schritt wird alsdann die chemische Vereinigung zwischen (II) und (III) sein, genau so, wie sich der analoge Vorgang bei der Bildung des Triphenylmethyls selbst abspielt, denn auch das resultierende Produkt (IV) ist nichts mehr und nichts weniger als ein Triphenylmethyl von etwas komplizierterer Zusammensetzung:

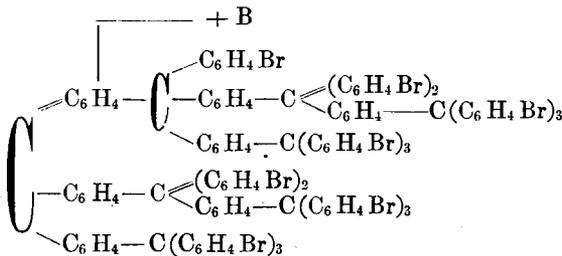
---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3274 [1906].



Bei dem Di-*p*-bromtriphenylmethylchlorid muß dieselbe Reaktion dann in der gleichen Weise noch einen Schritt weiter gehen, da hier der zweite Ring ebenfalls chinoid werden kann und dann ein gleichfalls durch das Silber abspaltbares Halogenatom enthält. Der ganze Vorgang der Umwandlung in die chinoiden Form, der Tautomerisation und der Vereinigung der hierzu geeigneten Reste wird sich schließlich noch ein zweites Mal wiederholen, und das Endprodukt, das die Zusammensetzung C<sub>152</sub>H<sub>104</sub>Br<sub>10</sub> haben muß, wird etwa das doppelte Molekulargewicht besitzen, wie die aus dem Monobromtriphenylmethylchlorid erhaltene Substanz.

Im Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorid werden alle drei Ringe nach einander die chinoiden Form annehmen; es wird sich ein Triphenylmethyl vom doppelten Molekulargewicht wie das soeben behandelte bilden. Die Strukturformel



zeigt nur die chinoiden Hälfte des schließlich vorhandenen komplexen Triphenylmethylmoleküls. Das Gesamtmolekül, dessen empirische Formel sich zu C<sub>304</sub>H<sub>192</sub>Br<sub>34</sub> berechnet, wird aus diesem Komplex + der entsprechenden benzoiden Form bestehen, die sich an der mit + B bezeichneten Stelle angliedert. Die Reaktion, mit deren Hilfe diese sehr komplexen Körper unserer Annahme gemäß entstehen müssen, ist durchaus vergleichbar mit derjenigen, die sich bei der Einwirkung des Chlorsilbers auf das Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd abspielt (vergl. S. 1865).

Unterzieht man die Formeln der bei der Kondensation entstehenden Endprodukte einer Prüfung, so findet man folgendes: Jedes Molekül Carbinolchlorid, verliert  $\frac{1}{2}$  Atom Brom beim Monobrom-triphenylcarbinolchlorid,  $\frac{3}{4}$  Atom bei den Dibromderivaten und  $\frac{1}{3}$  Atom bei den Tribromtriphenylmethylchloriden. Ein Vergleich der sich so berechnenden Zahlen mit den tatsächlich gefundenen<sup>1)</sup> läßt eine überraschende Übereinstimmung erkennen. Hierzu kommt dann noch, daß auch der ganze chemische Charakter dieser komplexen Körper durchaus im Einklang steht mit den ihnen zugeschriebenen hohen Molekulargewichten.

Ich beabsichtige, diese ganze Arbeit zu wiederholen, unter spezieller Berücksichtigung sowohl der analytischen wie auch der physikochemischen Verhältnisse. Von ersterem Standpunkt aus soll die Menge des abspaltbaren Halogens nochmals bestimmt werden, von letzterem aus soll die Zunahme des Molekulargewichts mit dem Fortschreiten der Reaktion experimentell kontrolliert werden. Eine weitere Diskussion erscheint daher zurzeit als unnötig.

Ann Arbor, Mich., Februar 1907.

---

### 255. Alvin S. Wheeler: Eine neue Farbenreaktion der Lignocellulosen.

(Eingegangen am 14. März 1907.)

Die Lignocellulosen geben eine Reihe von Farbenreaktionen, unter welchen die mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung bisher die wertvollste war. Die schön rötlichviolette Färbung, die bei dieser Reaktion auftritt, ist sehr intensiv. Anilinsalze rufen eine goldgelbe Färbung hervor; diese ist jedoch nicht kräftig genug, um mit der Phloroglucinreaktion konkurrieren zu können. — Ich habe nun gefunden, daß die Salze der Nitro-aniline mit den Lignocellulosen eine blutrote Färbung geben, die sehr stark und charakteristisch ist. — Da Phloroglucinlösungen sich beim Aufbewahren langsam zersetzen sollen, habe ich zunächst vergleichsweise ein ganzes Jahr hindurch Lösungen von Phloroglucin in Salzsäure und auch solche von *p*-Nitro-anilin dem vollen Tageslicht ausgesetzt. Hierbei wurde die Lösung des Phenols braun und zeigte auch einige Anzeichen von Zersetzung: als aber etwas Fichtenholz-Sägemehl damit befeuchtet wurde, dauerte es nur einige Minuten, bis sich die erwartete Färbung ebenso intensiv ent-

---

<sup>1)</sup> Gomborg und Cone, diese Berichte **39**, 3294 [1906].