

krystallisiert sie in derben, zu Rosetten angeordneten Krystallen. Sie schmilzt unter Zersetzung scharf bei 227°. Hr. Geheimrat Groth hatte die große Liebenswürdigkeit, die Krystallform zu bestimmen. Die Cytidin-phosphorsäure krystallisiert monoklin-sphenoidisch.

0.0819 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 718 mm).

$C_9H_{14}O_8N_3P$ . Ber. N 13.00. Gef. N 13.09.

Die Cytidin-phosphorsäure gibt mit 2 Mol. Brucin ein krystallisiertes Brucinsalz. In Wasser ist das Brucinsalz ziemlich schwer löslich. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmilzt es bei 180—182°

0.1318 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 722 mm). — 0.1147 g Sbst.: 9.7 ccm N (25°, 718 mm).

$C_9H_{14}O_8N_3P$ . Ber. N 8.82. Gef. N 9.00, 9.18.

Die Guanosin-adenosin-phosphorsäure,  $C_{20}H_{28}O_{15}N_{10}P_2$ , ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Bei langsamer Abscheidung aus Wasser krystallisiert sie in einseitig zugespitzten, derben Krystallen. Der Schmelzpunkt ist scharf bei 208° unter Zersetzung.

0.0926 g Sbst.: 16.4 ccm N (15°, 727 mm). — 0.1042 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 727 mm).

$C_{20}H_{28}O_{15}N_{10}P_2$ . Ber. N 19.71. Gef. N 20.03, 20.07.

Die Bestimmung der Krystallform der Guanosin-adenosin-phosphorsäure durch Hrn. Geheimrat Groth ergab, daß die Substanz triklin-asymmetrisch krystallisiert. Mit 4 Mol. Brucin gibt sie ein krystallisiertes Brucinsalz, das, aus Wasser umkrystallisiert, bei 170° schmilzt.

0.0569 g Sbst.: 5.6 ccm N (15°, 726 mm).

$C_{20}H_{28}O_{15}N_{10}P_2$  ( $C_{23}H_{26}O_4N_2$ )<sub>4</sub>. Ber. N 11.01. Gef. N 11.11.

## 50. F. Kehrman: Konstitution und Farbe. VI. Triphenylmethan-Farbstoffe.

(Eingegangen am 29. November 1917.)

Die theoretische Behandlung des Problems hat seit der Aufstellung der Hypothese von dem besonderen Charakter der 4. Kohlenstoffvalenz in den farbigen Derivaten des Triphenylcarbinols durch A. v. Baeyer<sup>1)</sup> (sogen. Zickzack-Valenz) keine Fortschritte mehr gemacht.

Die Erfahrungen, die mir das Studium der Lichtabsorption der Chinonimid- und der Azo-Farbstoffe zu machen gestattet hatte, sind

<sup>1)</sup> B. 38, 569 u. f. [1905].

der Antrieb gewesen, mich von neuem etwas näher mit dem Problem der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution auch der Triphenylmethan-Farbstoffe zu beschäftigen.

Obwohl es nun hier keineswegs an gut beobachteten Tatsachen mangelt, ist es immer noch nicht gelungen, eine in allen Punkten befriedigende Theorie aufzustellen, welche imstande wäre, sie von einheitlichen Gesichtspunkten aus zusammenfassend zu überblicken.

Ich habe nun kürzlich den Versuch gemacht, in Anlehnung an einige früher von mir gemachte Beobachtungen, welche damals bereits zur Aufstellung der chinoiden Theorie der farbigen Derivate des Triphenylcarbinols geführt hatten, diese letztere womöglich weiter zu entwickeln und auf die Gesamtheit der Triphenylmethan-Farbstoffe anzuwenden.

Da ich glaube, daß dieser Versuch erfolgreich gewesen ist, so möchte ich diese erweiterte Theorie, und zwar in strikter Anlehnung an Tatsachen, die zum großen Teil allgemeiner bekannt, zum kleinen von mir neuerdings beobachtet sind, nunmehr darlegen.

#### I. Konstitution der farbigen Derivate des nicht substituierten Triphenyl-carbinols.

Es mag zuerst an einige ältere Beobachtungen<sup>1)</sup> erinnert werden.

a) Triphenylcarbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv goldgelber Farbe auf unter Bildung eines echten Salzes; verwendet man an Stelle des Carbinols das ihm entsprechende farblose Chlorid, so erhält man dasselbe Sulfat unter Entwicklung von HCl-Gas.

b) Versetzt man die farblose Lösung des Triphenylmethylchlorids in Eisessig mit rauchender Salzsäure, so beobachtet man ein Auftreten derselben gelben Farbe.

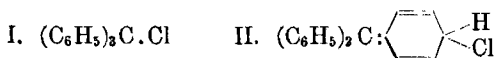
c) Farbloses Triphenylmethylchlorid verbindet sich mit ebenfalls farblosen Chloriden elektro-negativer Metalle, wie  $AlCl_3$ ,  $HgCl_2$ ,  $SnCl_4$  usw. zu intensiv goldgelben, gut krystallisierten Doppelverbindungen von ausgeprägtem Salz-Charakter. Optisch sind sie identisch mit der Lösung des Triphenylcarbinols in konzentrierter Schwefelsäure.

Aus diesen meinen Beobachtungen habe ich früher<sup>2)</sup> den Schluß gezogen, daß Triphenylmethylchlorid in 2 Formen existiere, nämlich in der bekanntesten farblosen, esterartigen Form, analog dem Chloromethyl, und in einer farbigen Form von Salz-Charakter und chinoider Konstitution (Formel I und II) und daran anknüpfend die Frage auf-

<sup>1)</sup> B. 34, 3815 [1901].

<sup>2)</sup> l. c. S. 3818.

geworfen, ob die zweite Form vielleicht das Chromogen der Triphenylmethan-Farbstoffe darstelle:



Die Theorie ist später von Gomberg<sup>1)</sup> angenommen worden, welcher sie Chinocarbonium-Theorie getauft und bereits, wohl etwas verfrüht, den Versuch gemacht hat, sie den Triphenylmethan-Farbstoffen zugrunde zu legen, während ich selbst Beobachtungen gemacht hatte, die mir diesen Schritt zunächst nicht ratsam erscheinen ließen.

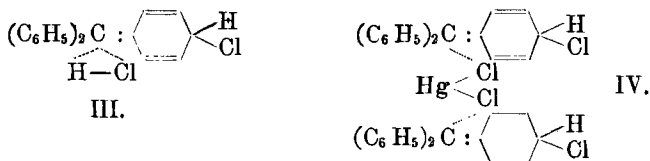
Diese ältere Theorie hat eine schwache Seite. Es ist nämlich noch gar nicht sicher bewiesen, daß Triphenylmethylchlorid in zwei Formen existiert.

Die orangegelben Salze existieren in der Tat nur in stark sauren Lösungen oder in Form von Doppelhalogeniden. Hiervon kennt man bisher nur eine einzige Ausnahme, nämlich das feste, krystallisierte, gelbe Triphenyl-monoperchlorat von K. A. Hofmann.

Es scheint danach, als ob zur Entstehung und Erhaltung der gelben Verbindungen im allgemeinen mehr als 1 Äquivalent Säure, bzw. außer diesem einen Äquivalent noch 1 Äquivalent Metallhalogenid<sup>2)</sup> notwendig sei, mit anderen Worten: Es ergibt sich für das gelbe Triphenylmethylchlorid in Eisessig die Formel  $(C_6H_5)_3C.Cl + HCl$  und analog für das Doppelhalogenid z. B.  $2(C_6H_5)_3C.Cl + HgCl_2$  usw., und entsprechende Formeln für die gelben, nur in schwefelsaurer Lösung bekannten Sulfate.

Man kommt also zu dem Schluß, daß in dem Molekül der gelben Triphenylmethyl Verbindungen noch eine andere Stelle, welche zur Addition von Säuren oder Metallhalogeniden befähigt ist, vorhanden sein wird.

Ich nehme nun an, daß dieses der Fundamental-Kohlenstoff sei. Er entwickelt, sobald er chinoid gebunden ist, Nebenvalenzen, wahrscheinlich zwei, welche die Fixierung der Säure resp. Metallhaloge-



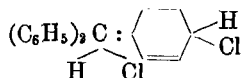
nide veranlassen. Man kommt so für das gelbe, saure Chlorid zu der

<sup>1)</sup> B. 40, 1871 [1907].

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich enthält die gelbe Lösung des Triphenylmethylchlorids in flüssigem  $SO_2$  ebenfalls Additionsprodukte.

Formel III und analog für das  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz zur Formel IV, und entsprechend für die anderen Doppelsalze und Sulfate.

Anstatt von Nebenvalenzen zu sprechen, kann man kurzer Hand auch den Fundamental-Kohlenstoff als 6-wertig betrachten. Die Formel III würde dann das folgende Aussehen haben:



und entsprechend wären die übrigen umzuformen:

Es ist lediglich Geschmacksache, ob man die eine oder die andere Formulierung bevorzugt. Wenn aber das Gesagte begründet ist, so fällt die Existenz des gelben Triphenyl-monoperchlorats auf, was eine Nachprüfung wünschenswert macht.

Wirkt Wasser auf die gelben Salze ein, so treten die Nebenvalenzen außer Funktion. Infolge von Hydrolyse entstehen nach einander  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \begin{array}{c} \diagup \text{---} \diagdown \\ \text{H} \\ \text{Ac} \end{array}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \begin{array}{c} \diagup \text{---} \diagdown \\ \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$  und schließlich die Pseudobase Triphenylcarbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{OH}$ .

## II. Konstitution der Triphenyl-methan-Farbstoffe.

In welchen Beziehungen stehen sie zu den gelben Triphenylmethyl-Salzen?

Auch hier soll zuerst an einige Tatsachen erinnert werden.

a) Das von v. Baeyer und Löhr<sup>1)</sup> studierte *p*-Amino-triphenylcarbinol gibt nicht eine, sondern zwei Salzreihen, nämlich gelbrote einsäurige und gelbe zweisäurige. Die letzteren, die nur in konzentriert-schwefelsauren (auch überchlorsauren usw.) Lösungen existieren, stimmen im Farbton ganz mit Triphenylcarbinolsulfat überein, müssen ihm also in der Konstitution entsprechen.

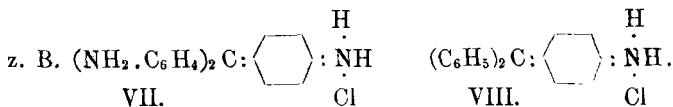
b) v. Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> haben sicher festgestellt, daß den Farbstoffen farbige Imin-Basen entsprechen, die mit Leichtigkeit, schon durch Kohlensäure, in diese übergehen. Für diese Basen kann keine andere Konstitution als die *para*-chinoide genügend begründet werden. Das Imin des *para*-Fuchsins entspricht der Formel V, das noch nicht dargestellte des Monamino-carbinols also der Formel VI:



<sup>1)</sup> B. 37, 597 und 2848 [1904] (v. Baeyer und Villiger).

<sup>2)</sup> Vergl. auch v. Georgievics und Homolka, sowie Chemie der organischen Farbstoffe von R. Nietzki, S. 136 oben, 5. Aufl.

Die einsäurigen Salze, welche hieraus unter Farbvertiefung entstehen, sind nach R. Nietzki *para*-chinoide Imonium-Salze (Formel VII und VIII).



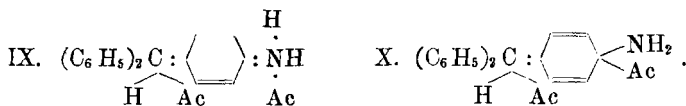
VII. Fuchsin-chlorid.

VIII. Diphenyl-chinomethan-imoniumchlorid.

Ihre Entstehung aus den Basen unter Farbvertiefung stimmt mit der Erfahrung überein, daß Addition von Säuren oder negativen Metallhalogeniden an ungesättigte chromophore Gruppen sehr allgemein bathochrom wirkt.

c) Was geht nun vor, wenn das gelbrote einsäurige Diphenylchinomethan-imonium-Salz in das reingelbe zweisäurige übergeht?

Man wird zunächst annehmen, daß sich das zweite Säuremolekül an die Nebenvalenzen des chinoid gebundenen Fundamentalkohlenstoffs anlagert, was zur Bildung eines Salzes der folgenden Formel führt (Formel IX):



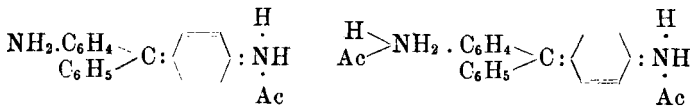
Da aber dieses Salz optisch völlig mit dem gelben Sulfat des Triphenylmethyls übereinstimmt, so kann es diese Konstitution nicht haben. Um Analogie zu erzielen, muß man die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} : \text{NH} \\ | \\ \text{Ac} \end{array}$

in die andere  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} < \\ | \\ \text{Ac} \end{array}$  umwandeln (Formel X).

Ferner müßte, wenn das Salz der Formel IX entspräche, seine Entstehung mit Farbvertiefung entsprechend dem oben formulierten Salze verknüpft sein. Es sollte anstatt gelb vielmehr violett oder blau sein. Auch diese Erwägung spricht dafür, daß die Bildung des zweisäurigen gelben Salzes aus dem roten einsäurigen mit einer Änderung der Konstitution der chromophoren Atomgruppierung verbunden ist.

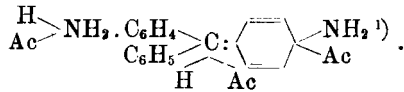
Doebners Violett liefert 3 Salzreihen: permanganatfarbene einsäurige, gelblich-blutrote zweisäurige und gelbe dreisäurige. Für sie ergeben sich die folgenden Konstitutionsformeln (Formel XI

bis XIII) unter Anwendung der vorstehenden Entwicklungen:



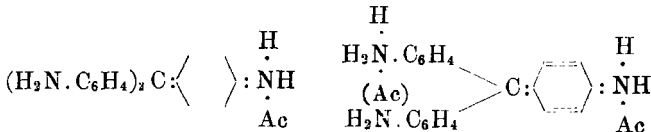
XI. violett.

XII. blutrot.



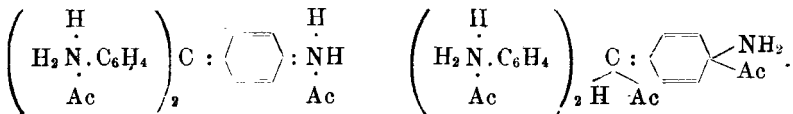
XIII. goldgelb.

Parafuchsin gibt 4 Salzreihen: fuchsinrote, sehr farbstarke einsäurige, permanganatfarbene zweisäurige, gelbrote dreisäurige und endlich goldgelbe viersäurige. Es zeigt sich hier, genau so wie in der Azonium-Reihe beim Phenosafranin, daß die Einführung der zweiten Aminogruppe in *para*-Stellung hier zum Azin-Stickstoff, dort zum Fundamental-Kohlenstoff zwar Erhöhung der Intensität der Auslöschung, aber andererseits eine geringe Verschiebung nach kürzeren Wellen hervorbringt. Da dieselbe Erscheinung auch bei den alkylierten und phenylierten Aminogruppen auftritt, so ist nun klar, warum das blaugrüne einsäurige Malachitgrün durch Einführung einer zweiten Dimethylamino-Gruppe zum violettblauen Krystallviolett wird. Diese besondere Wirkung der zweiten *p*-Aminogruppe ist also nicht auf die Triphenylmethan-Farbstoffe allein beschränkt. Für die 4 Salzreihen des Parafuchsins ergeben sich die folgenden Konstitutionsformeln:



rot  
einsäuriges Salz.

violett  
zweisäuriges Salz.

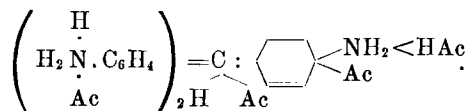


gelblich-blutrot  
dreisäuriges Salz.

gelb  
viersäuriges Salz.

<sup>1)</sup> Wobei es natürlich möglich ist, daß die Aminogruppe in dem chinoiden Kern ihrerseits noch Säure bindet, wobei aber das Chromophor nicht modifiziert wird.

Auch hier ist möglicherweise, ja man kann wohl sagen: sehr wahrscheinlicherweise, die Aminogruppe in der stark schwefelsauren Lösung noch zur Aufnahme von Säure befähigt, was zu einem fünf-säurigen Salz führen könnte<sup>1)</sup>:



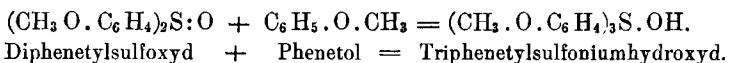
Wie bereits gesagt, sind die Tatsachen, die ich den vorstehenden Entwicklungen zugrunde legen konnte, größtenteils bekannt, zum kleineren Teil werden dieselben zugleich mit den Resultaten der spektroskopischen Beobachtungen den Gegenstand einer folgenden Mitteilung<sup>2)</sup>, welche hoffentlich bald erscheinen kann, bilden.

Lausanne, 24. September 1917, Org. Labor. der Universität.

### 51. F. Kehrman, S. Lievermann und P. Frumkine: Über die Eigenschaften der von S. Smiles durch Kondensation von Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd mit aromatischen Phenolen, Phenol-äthern und Aminen erhaltenen Sulfonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 29. November 1917.)

S. Smiles<sup>3)</sup> hat die interessante Beobachtung gemacht, daß sich Sulfoxyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen unter Bildung von Sulfonium-Basen kondensieren, entsprechend beispielsweise der folgenden Gleichung:



Er hat gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern diese Reaktion ziemlich eingehend studiert; unter anderm hat er auch die Sulfoxyde der Thiodiphenylamine und ihrer Homologen, insbesondere deren Nitro-Derivate, in das Bereich der Untersuchung gezogen.

<sup>1)</sup> Es erklärt sich hierdurch die Existenz der stark sauren Sulfate des Triphenylmethyls und analoger Körper.

<sup>2)</sup> Gemeinsam mit M. Sandoz. Wie die spektroskopische Untersuchung gezeigt hat, treten die oben skizzierten Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Salze besonders überzeugend bei den in den Aminogruppen methylierten Farbstoffen zu Tage.

<sup>3)</sup> Smiles und Le Rossignol, Soc. 89, 696 [1906].