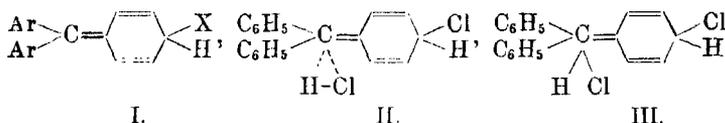


288. A. Hantzsch: Über die angebliche Sechswertigkeit des Kohlenstoffs in den Carbonium- und Farbstoff Salzen.

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Zufolge mehrerer Veröffentlichungen¹⁾ hat Hr. F. Kehrman seine bekannte chinoide Formel der Carboniumsalze (I), deren Priorität er noch kurz vorher für sich gegenüber Gomberg in Anspruch genommen hatte, zugunsten einer anderen Formel aufgegeben. Er nimmt jetzt an, daß das farblose Triphenylmethylchlorid, $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, nur durch Addition von 1 Mol. HCl in das farbige Bis-Hydrochlorid umgewandelt werde, mißt diesem Vorgange eine grundlegende Bedeutung in dem Sinne bei, daß überhaupt alle Carboniumsalze nur in Form analoger saurer Salze bestehen können, hält also die Anlagerung eines zweiten Säuremoleküls für die Ursache der Farbe und der Ionisierbarkeit, also für das Charakteristikum dieser eigenartigen Salze. Diese Addition soll sich an dem ursprünglichen Methan-Kohlenstoffatom vollziehen im Sinne einer der beiden Formeln II oder III.



Dem Kohlenstoffatom werden also entweder zwei Nebenvalezen oder sogar zwei Hauptvalezen, also im letzteren Falle die Sechswertigkeit zugeschrieben; es sei lediglich »Geschmackssache«, für welche dieser beiden Annahmen man sich entscheide.

Diese Behauptungen sind zweifellos wegen der Bestimmtheit, mit der sie ausgesprochen worden sind, von verschiedenen Seiten als richtig und unter dieser Voraussetzung begrifflicherweise auch mit Recht als fundamental wichtig angesehen worden. Sie sind daher auch in das jüngst erschienene Buch von Weinland²⁾ übergegangen. Deshalb ist es nötig, nachzuweisen, daß diese dem Verhalten aller organischen Verbindungen widersprechende »Theorie« bereits durch längst bekannte Tatsachen als unrichtig erledigt ist, die nur vom Autor entweder mit Unrecht bezweifelt oder überhaupt nicht berücksichtigt worden sind. Zunächst ist zu berichtigen, daß das Triphenylmethylchlorid überhaupt nicht 1 Mol., sondern — aber nur bei sehr tiefer Temperatur — 6 Mol. HCl addiert, und daß dieses Additionsprodukt nicht rot, sondern gelb ist³⁾. Danach würde man nach

¹⁾ B. 51, 468 [1918] u. a. O.

²⁾ Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, bei F. Encke, Stuttgart 1919, S. 304.

³⁾ Kurt H. Meyer, B. 41, 2576 [1908].

Kehrmanns Vorgang in diesem sehr sauren Salz sogar noch höher wertigen Kohlenstoff annehmen können. Rote Salze mit 1 Mol. addierter Salzsäure leiten sich nur von methoxylierten (und hydroxylierten) Triphenylmethylchloriden ab und sind, worauf später eingegangen werden soll, ganz anders zu formulieren.

Wesentlich ist ferner, daß Kehrmanns Annahme, wonach für die Bildung der farbigen Carboniumsalze die Addition von (mindestens) 1 Mol. Säure an die neutralen Haloidverbindungen notwendig sei, bereits durch die Existenz verschiedener genau beschriebener und analysierter farbiger neutraler Salze widerlegt ist. Hr. Kehrmann glaubt sich mit den seinen Formeln widersprechenden Angaben einfach durch die charakteristische kurze Bemerkung abfinden zu dürfen, daß man nur eine einzige Ausnahme, nämlich das neutrale Perchlorat, kenne und deshalb »eine Nachprüfung von dessen Existenz wünschenswert sein soll« (l. c., S. 470). Da diese leicht auszuführende Nachprüfung der hiernach angezweifelte Analysen K. A. Hofmanns von Hrn. Kehrmann nicht vorgenommen worden ist, habe ich nach Zersetzung des Salzes durch Wasser durch Titration der Perchlorsäure — wie gar nicht anders zu erwarten war — die Richtigkeit dieser Analysen bestätigt, also die Unrichtigkeit von Kehrmanns Anzweiflung derselben erwiesen. Außerdem sind aber auch noch zahlreiche andere, gut definierte neutrale Triphenylcarboniumsalze isoliert und analytisch als Neutralsalze erwiesen worden; so z. B. von Gomberg und Cone¹⁾ verschiedene Halogen- und Alkyl-substituierte Triphenylcarboniumperchlorate, ferner das neutrale Sulfat $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$, sowie das neutrale Chromat $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CrO}_4$ — worüber Hr. Kehrmann ebenfalls hinweggegangen ist.

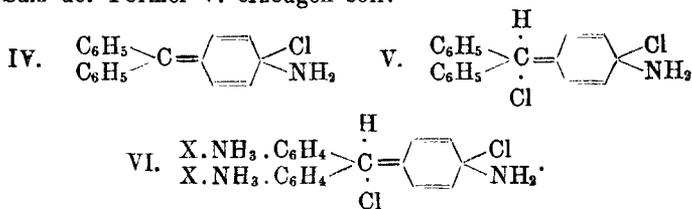
Auch die Ansicht Kehrmanns, daß die farblosen Halogenverbindungen erst durch Addition von Halogenwasserstoff farbig werden sollen, wird als unrichtig in der folgenden Arbeit erwiesen werden; denn die Triphenylmethylhaloide werden schon durch gewisse »indifferente« Lösungsmittel partiell zu den gelben Triphenylcarboniumhaloiden isomerisiert.

Hrn. Kehrmanns Theorie von der Sechswertigkeit des Kohlenstoffs, die allen mühsam gewonnenen Anschauungen über die Valenz ebenso wie dem periodischen System widerspricht, entbehrt also jeder experimentellen Grundlage. Es ist bedauerlich, derartige ebenso bestimmt ausgesprochene wie leicht zu widerlegende Behauptungen von angeblich größter Tragweite überhaupt richtigstellen zu müssen.

Hr. Kehrmann hat aber seine unhaltbare Auffassung der Carboniumsalze auch auf die Konstitution der Anilin-Farbstoffe

¹⁾ A. 370, 194 [1909] u. a. O.

übertragen wollen. So soll schon das einfach chinoide orange-farbene Fuchson-imoniumchlorid $(C_6H_5)_2 > C : C_6H_4 : NH_2 Cl$, weil es durch Anlagerung von 1 Mol. HCl in ein dem Triphenylcarbonium-sulfat optisch sehr ähnliches gelbes Salz übergeht, nicht einmal das erste Mol. HCl in normaler Verbindung mit der Iminogruppe enthalten, also gar kein Ammoniumsalz, sondern ein Carboniumsalz mit einer freien Aminogruppe und chinoider Bindung des Chlors am Benzolkern sein (IV.), während das zweite Mol. HCl sich an den dadurch sechswertig gewordenen Zentralkohlenstoff anlagern und so ein Salz der Formel V. erzeugen soll:



Ebenso werden von Hrn. Kehrman überhaupt alle »übersäuren«, meist nur in Lösung von konz. Schwefelsäure existierenden, gelben Salze aus Anilin-Farbstoffen nicht mehr als Derivate chinoider Ammoniumsalze aufgefaßt, sondern als chinoide Carboniumsalze auf den Salztypus der obigen Formel (V.) bezogen. So wird z. B. dem vierfach-sauren Fuchsin, dem in konzentrierten Säuren enthaltenen gelben Salz, die Formel VI. zugeschrieben.

Hiernach soll also, einzig auf Grund der oben als unrichtig erwiesenen Formel der Carboniumsalze, die bisherige wohlbegründete Auffassung der Anilin-Farbstoffe als konjugiert-chinoider Ammoniumsalze ohne jede experimentelle Grundlage durch eine Auffassung ersetzt werden, nach der sogar in konz. Schwefelsäure eine freie Aminogruppe, ohne ein Sulfat zu bilden, vorhanden sein soll — eine Auffassung, die sich also ohne jedes Bedenken in Widerspruch zu bekanntesten und allgemein als richtig anerkannten chemischen Vorgängen setzt!

Die wahre Konstitution dieser mehrsäurigen gelben Salze wird in der folgenden Arbeit zugleich mit dem Nachweise entwickelt werden, daß auch Hrn. Kehrman's alte chinoide Formel der Carboniumsalze durch eine andere ersetzt werden muß.

Endlich hat Hr. Kehrman¹⁾ auch die übliche Auffassung der Amino-azofarbstoffe im Sinne seiner neuen Ansichten über die Konstitution der Anilin-Farbstoffe abändern zu müssen geglaubt, also z. B. die chinoide Strukturformel des Amino-azobenzol-Hydrochlorids (VII.) durch die Formel VIII. ersetzt:

¹⁾ Kehrman und Herold, B. 50, 856 [1917].

