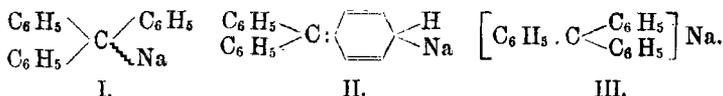


290. A. Hantzsch: Über die farbigen Alkalisalze aus Triphenyl-methan und das Triphenyl-methyl als amphoterer Ion.

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Der in der voranstehenden Arbeit gelieferte Nachweis, daß die farbigen Säuresalze aus Triphenylcarbinol als Triphenylcarboniumsalze echte Oniumsalze sind, in denen der Triphenylmethylrest als Kation fungiert, führt zu der Folgerung, daß die farbigen Alkalisalze, wie Triphenylmethyl-natrium, $C(C_6H_5)_3 \cdot Na$, und seine Verwandten, deren Entdeckung wir den ausgezeichneten Arbeiten W. Schlenks verdanken, nicht echte Triphenyl-methan-Derivate mit einer ionisierbaren Kohlenstoff Valenz (Formel I.) noch chinoide Verbindungen (II.) sind, sondern ebenfalls nur als Komplexsalze aufgefaßt werden können, in denen der Triphenylmethylrest als Anion fungiert (III.):



Denn dieselben Gründe, die gegen die den Formeln I. und II. entsprechenden Formeln der Carboniumsalze in der voranstehenden Arbeit angeführt worden sind, behalten natürlich — *mutatis mutandis* — ihre Gültigkeit als Gegenbeweise gegen die Formeln I. und II. der Alkalisalze. Immerhin muß wegen der Anschauungen des Entdeckers dieser Salze und der von ihm gezogenen Schlüsse doch noch einiges berichtigt und verschiedenes hervorgehoben werden.

W. Schlenk hat durchaus mit Recht die chinoide Formel II. verworfen, aber leider infolge eines durch Briefwechsel aufgeklärten Mißverständnisses auch mich zu ihren Verfechtern gezählt und deshalb geglaubt, sich gegen einige meiner Ausführungen wenden zu sollen¹⁾. Hr. Schlenk bezog sich hierbei ausschließlich auf meinen zusammenfassenden Vortrag über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution in der Zeitschrift für Elektrochemie²⁾. Dasselbst habe ich allerdings die einfach chinoide Formel benutzt, aber nur, um mit ihrer Hilfe die Beziehungen zwischen diesen Carboniumsalzen und den ebenfalls als chinoid angesehenen Fuchsin-Farbstoffen möglichst kurz und einfach darzustellen. Daß ich aber schon damals die Carboniumsalze, wenigstens in Lösung, als Komplexverbindungen aufgefaßt habe, geht aus meiner früheren, von W. Schlenk anscheinend übersehenen Veröffentlichung über »Trinitro-methan und Triphenylmethan«³⁾ hervor, woselbst ich die Unzulänglichkeit der einfach chi-

¹⁾ B. 47, 1674 [1914]. ²⁾ Z. El. Ch. 18, 479 [1912]. ³⁾ B. 39, 2478 [1906].

noiden Formel und ihre Erweiterung zu einer der *aci*-Formel der Nitroformsalze, $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]\text{Me}$, analogen Komplexformel der Carboniumsalze, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{X}$, bereits angedeutet und sogar ausgesprochen habe, daß »die abdissoziierten Atome wenigstens im gelösten Zustande nicht an ein einziges bestimmtes Kohlenstoffatom gebunden seien, und daß sich in diesen Lösungen das Anion in der Bindungssphäre der Benzolreste frei bewegt« (l. c. S. 2483). Damit erledigen sich natürlich auch die in der eingangs zitierten Abhandlung der »Berichte« gegen meine Auffassung erhobenen Einwände, so daß ich auf sie im einzelnen nicht einzugehen brauche.

Daß aber auch die von W. Schlenk bevorzugte, obgleich von ihm ebenfalls für unzulänglich erachtete Formel I. durch die Komplexformel zu ersetzen ist, dafür gibt es außer den oben angedeuteten Gründen noch folgende, die sich vor allem aus der Existenz der später von W. Schlenk entdeckten¹⁾ roten diphenylierten und sogar monophenylierten Alkalisalze, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.Na}$ und $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{Na}$, herleiten lassen, deren Eigenschaften denen der triphenylierten Salze, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3.\text{Na}$, so analog sind, daß sie den Entdecker selbst überrascht haben, und daß namentlich dem »Benzylatrium« von ihm nur mit Vorbehalt die seinem Namen entsprechende Strukturformel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{Na}$ zuerteilt worden ist.

Da schon durch die Existenz des Salzes aus »Monophenyl-methan« die zur Erklärung der abnormen Eigenschaften des Salzes aus Triphenylmethan allgemein gemachte Annahme dahin fällt, daß die vierte Valenz des Methan-Kohlenstoffatoms erst durch dessen Bindung an drei Benzolreste abnorm, d. i. schwächer oder ungesättigter geworden sei, so bliebe nur noch übrig, diese Anomalien, namentlich die intensive Körperfarbe, dem Charakter der Alkalimetalle als stärkst positiver Elemente zuzuschreiben. Aber auch dieser Ausweg ist nicht gangbar. Denn die Alkaliverbindungen aller übrigen, auch ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen-, Inden- und Benzolnatrium, sind farblos. So kann durch die Strukturformel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{Na}$ nicht erklärt werden, warum das »Benzyl-natrium« im Unterschied von Äthyl-natrium, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{Na}$, durch bloßen Ersatz von CH_3 durch C_6H_5 farbig geworden ist, und warum es sich als farbiges Salz von dem gleichfalls farblosen Benzylzink, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)_2\text{Zn}$, prinzipiell unterscheidet. Auch für die von S. Skraup²⁾ durch Nebenvalenz und Restaffinitäts Beziehung erweiterte Formel IV. gilt dasselbe, zumal da dann insbesondere auch das Benzol-natrium nicht farblos sein sollte.

¹⁾ B. 47, 1672 [1914]; 50, 262 [1917].

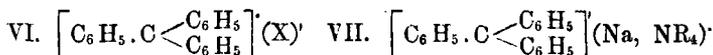
²⁾ A. 419, 36 [1919].



Zu kaum haltbaren Konsequenzen führen auch die den analogen Tetramethylammoniumsalzen zuerteilten analogen Strukturformeln $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ¹⁾. Denn diese Salze erscheinen danach als Salze des bisher nicht isolierbaren Penta-methylstickstoffs, $\text{N}(\text{CH}_3)_5$, mit fünf normalen Valenzbindungen, und man vermag alsdann nicht zu erklären, warum dieser zweifellos indifferent und farblose Stoff nur durch die Einführung eines vom Zentral-Stickstoffatom nicht einmal direkt gebundenen Benzolrestes zu einem intensiv farbigen Salz von der obigen Formel V. wird. Denn die fünfte Valenz des Stickstoffs ist nach meinen Arbeiten über die Pseudohaloidsalze an sich nicht ionogener Art, und in den durch deren Isomerisation entstehenden echten Haloidsalzen, z. B. von $\text{J} \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3) \rightarrow [\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)]\text{J}$ ist das Halogen zwar ionogen, aber überhaupt nicht mit einer gewöhnlichen Valenz direkt an Stickstoff gebunden. Die roten Tetraalkylammoniumsalze enthalten also im Sinne der Komplexformeln $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][(\text{CH}_3)_4\text{N}]$ und $[\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][(\text{CH}_3)_4\text{N}]$ gar keinen echten fünfwertigen Stickstoff, und die obigen Strukturformeln würden den nicht bekannten und wahrscheinlich auch gar nicht existenzfähigen isomeren Pseudosalzen zukommen.

Übrigens hat sich inzwischen auch Hr. W. Biltz in seinem Vortrage »Ergebnisse und Aufgaben neuerer chemischer Valenzforschung«²⁾ bereits ganz im Sinne meiner Auffassung über diese Tetramethylammoniumsalze geäußert.

Für die Konstitution der farbigen Salze aus Triphenyl-methan gilt also Folgendes: Wie der in den farblosen, nicht leitenden Triphenylmethyl-Verbindungen, $\text{R} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, enthaltende neutrale Triphenylmethyl-Rest durch Verbindung mit den stärkst negativen Säureresten oder Anionen zum Kation wird, ebenso wird er durch Verbindung mit den stärkst positiven Metallen oder Kationen zum Anion; und so sind diese Alkali- und Tetraalkylammoniumsalze VI. rein chemisch gleich konstituiert, wie die Triphenylcarboniumsalze VII., aber elektrochemisch entgegengesetzt geladen:



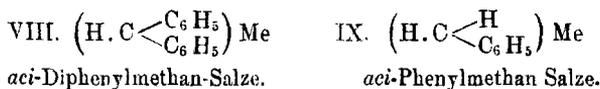
Und wie sich die Triphenylcarboniumsalze von der gleichfarbigen echten Base, dem Triphenylcarboniumhydrat, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{OH}$, ableiten, die sich aber spontan zu der farblosen Pseudobase, dem Tri-

¹⁾ B. 50, 262 [1917].

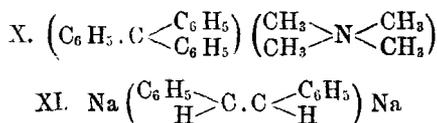
²⁾ Z. Ang. 33, Nr. 102, Aufsatzteil, S. 313 [1921].

phenylcarbinol, $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, isomerisiert, ebenso leiten sich die farbigen Alkalisalze von der farbigen echten Säure, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{H}$, ab, die sich aber ebenfalls spontan zu der farblosen Pseudosäure, dem Triphenylmethan, $\text{H} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, isomerisiert. Die Alkalisalze aus Triphenylmethan verhalten sich also ganz ähnlich wie die aus Trinitro-methan, so daß diese Analogie zu einer weiteren Stütze für ihre Auffassung als Komplexsalze wird: auch das farblose echte Trinitro-methan, $\text{H} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, ist eine Pseudosäure; die gelben Alkalisalze sind konstitutiv veränderte Komplexsalze, $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]\text{Me}$; die den letzteren zugehörige echte Säure, $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]\text{H}$, besteht allerdings im Ionenzustande, wird aber homogen spontan in die Pseudosäure zurückverwandelt.

Wegen dieser weitgehenden Analogie, mit den farbigen *aci*-Trinitromethan-Salzen seien auch die farbigen Metall-Verbindungen aus Triphenylmethan *aci* Triphenylmethansalze genannt. Die den letzteren analogen Salze aus Diphenyl-methan und aus Mono-phenylmethan = Toluol¹⁾ erhalten danach die entsprechenden Bezeichnungen und Formeln:



So kommt auch durch die analoge Komplexformel des sogen. Benzyl-tetramethyl-ammoniums gemäß der folgenden Formel X. zum Ausdruck, daß dies Salz nicht ein Derivat des strukturell fünfwertigen Stickstoffs, sondern ein vollständiges Komplexsalz mit einem farbigen Anion ist. Und das braunrote Dinatrium-stilben, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist analog *diaci*-Dibenzyl-Natrium von der Formel XI.:



¹⁾ Daß zwar monophenylierte Metallsalze, nicht aber monophenylierte Carboniumsalze, z. B. $\left(\text{C} \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \left\langle \text{C}_6\text{H}_5 \right\rangle \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{SO}_4\text{H}$, beständig sind, ist leicht erklärlich. Letztere sind, wie später gezeigt werden wird, zwar auch nachweisbar, zerfallen aber sehr rasch in freie Säure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Umwandlungsprodukte. Bei dem Natriumsalz $\left(\text{C} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \left\langle \text{C}_6\text{H}_5 \right\rangle \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \text{Na}$ würde aber ein solcher Zerfall zu NaH führen, das bekanntlich unter diesen Bedingungen sich überhaupt nicht bildet, so daß deshalb derartige Alkalisalze intakt bleiben.

Farblose Pseudo Metallsalze, $\text{Me.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, existieren ebenfalls, entsprechend den farblosen Pseudo-Haloidsalzen, $\text{X.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; zwar nicht in Form von Alkalisalzen, die gleich den Alkalisalzen aus Nitroform stets im Zustande der echten Salze verharren, wohl aber in Form von Salzen schwächer positiver Metalle; denn als solche sind die gleich dem Pseudosalz, $\text{Hg.C}(\text{NO}_2)_3$, farblosen »metallorganischen« Verbindungen, wie $\text{Cl.Mg.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Zn}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aufzufassen.

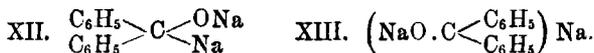
Diese Beziehungen zwischen der Reihe des Trinitro-methans und des Triphenyl-methans seien in folgender Tabelle kurz und übersichtlich wiedergegeben. Die homogen, nicht existenzfähigen, echten Säuren sind eingeklammert.

Farblose Nichtelektrolyte:		Farbige Elektrolyte:	
ψ -Säure	ψ -Salze	Echte Säuren	Echte Salze
$\text{H.C}(\text{NO}_2)_3$	$\text{Hg.C}(\text{NO}_2)_3$	$\{\text{C}(\text{NO}_2)_3\}\text{H}$	$\{\text{C}(\text{NO}_2)_3\}\text{Na}$
$\text{H.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{ClMg.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\text{H}$	$\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\text{Na}$
$\text{H.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Zn}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\{\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5\}\text{H}$	$\{\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Na}$

Ebenso sind die Beziehungen der farblosen, echten Triphenylmethan-Derivate zu den beiden Gruppen der farbigen Elektrolyte, den *aci*-Triphenylmethan-Salzen und den Triphenylcarbonium-Salzen, wie folgt schematisch darzustellen:

I. Echte Triphenylmethyl-Verbindungen:	II. Komplexe Salze:
$\text{R.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{R}$
A. Saure Triphenylmethan-Derivate:	
Pseudosäure $\text{H.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	{Echte Säure $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{H}$ }
Pseudosalze $\text{Me.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Echte Salze $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Na}$
B. Basische Triphenylcarbinol-Derivate:	
Pseudobase $\text{HO.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	{Echte Base $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{.OH}$ }
Pseudosalze $\text{X.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Echte Salze $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{.X}$

Auch andere, den roten *aci*-Triphenylmethan-Salzen durch ihre Farbe und ihre Salznatur verwandte Stoffe werden wohl nicht strukturell, sondern als Komplexsalze zu formulieren sein; so z. B. das rote, in Pyridin gut leitende Diphenylamin-Natrium $\text{Na.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁾ als *aci* Diphenylamin-Natrium $(\text{N} \leftarrow \text{C}_6\text{H}_5) \text{Na}$ und die roten Dinatrium-Verbindungen aus Benzophenon, deren Strukturformel XII. in die Komplexformel XIII. zu verwandeln ist.



Das bemerkenswerteste Ergebnis von allgemeiner Bedeutung ist die Existenz zweier chemisch gleich konstituierter Ionen, die sich nur durch

¹⁾ W. Schlenk, B. 50, 274 [1917].

die mit chemischen Formeln nicht ausdrückbare Verschiedenheit ihrer entgegengesetzt gleichen Ladungen unterscheiden: als positiv geladenes Triphenylcarbonium Kation XIV. und als negativ geladenes *aci*-Triphenylmethyl-Anion XV.:

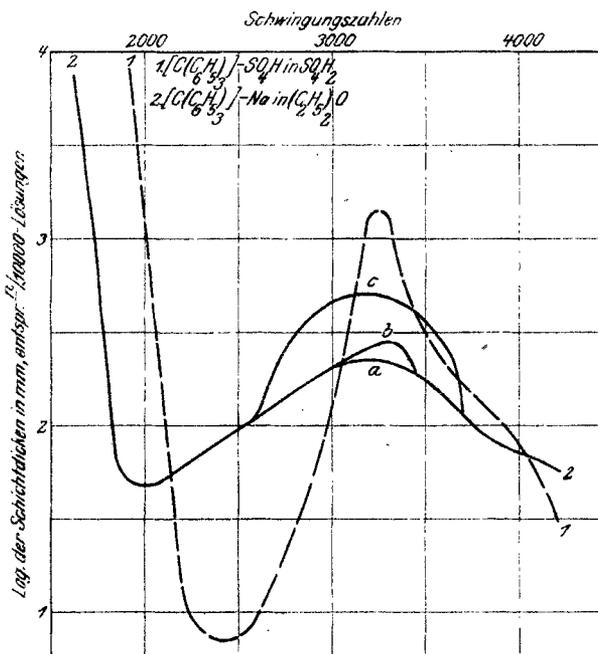


So ist das Ion $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ auch der erste und bisher einzige amphotere Elektrolyt, dessen wechselseitiger Übergang zwischen seiner Funktion als Anion und als Kation sich ohne jede konstitutive Änderung, also nur durch Ladungswechsel, vollzieht; wird doch jedes andere »amphotere« Kation nur durch Anlagerung von Sauerstoff zum Anion, so z. B. das Kation Al''' zum Anion AlO_2' . Die Eigentümlichkeit des an sich indifferenten Triphenylmethyl-Restes, durch Verbindung mit den stärkst negativen Anionen zum Kation und andererseits durch die stärkst positiven Kationen zum Anion zu werden, ist auf eine neue Betätigung der an sich neutralen Natur der Kohlenstoff-Valenzen zurückzuführen und entspricht vollständig der bekannten Tatsache, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowohl positiven Wasserstoff als auch negatives Chlor addieren. So wird dem in Verbindung mit neutralen Atomen oder Atomgruppen neutralen Triphenylmethyl der echten Triphenylmethan-Derivate $\text{R} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ durch Verbindung mit negativen Gruppen oder Kationen eine positive Ladung und durch Verbindung mit positiven Elementen oder Anionen eine negative Ladung aufgezwingt.

Einzigartig und deshalb schwer zu definieren sind auch die gegenseitigen Beziehungen der beiden Ionen. Wenn man Isomerie definiert als chemische Verschiedenheit bei gleichem Molekulargewicht, so sind sie isomer; nimmt man aber in diese Definition auch die wenigstens für alle übrigen organischen Verbindungen gültige Erklärung auf, daß diese Verschiedenheit auf Verschiedenheit der Konstitution oder Anordnung der Atome beruht, so sind die beiden Ionen wegen der Gleichheit ihrer chemischen Konstitution nicht isomer. Ihre Verschiedenheit ist also von höherer Ordnung oder von noch einfacherer Art als die der übrigen verschiedenen Isomeren; sie beschränkt sich auf Verschiedenheit der elektrischen Ladung und ist daher am nächsten verwandt der Verschiedenheit anorganischer komplexer Ionen mit verschiedener Valenz der Zentralatome, wie sie z. B. zwischen Ferrocyan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ und Ferricyan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''$ besteht. Will man nun derartige Ionen mit verschiedener Ladung nach dem früheren Vorschlage W. Ostwalds auch jetzt noch als Isomere auffassen, so könnte man sie »Elektro-Isomere« nennen, muß aber gleichzeitig betonen, daß sie durch den Nachweis von der materiellen Natur des Elektrons zu

materiell verschiedenen Komplexen werden und damit eigentlich aus dem Gebiete der Isomerie ausscheiden.

Bemerkenswert ist, daß die beiden ladungsverschiedenen Triphenylmethyl-Ionen trotz chemischer Identität nicht optisch identisch sind, sondern das Anion rot, das Kation gelb ist — obgleich also das Zentral-Kohlenstoffatom in beiden nicht, wie bei den gleichfalls verschiedenfarbigen isomeren Ferro- und Ferricyan-Kationen das zentrale Eisenatom, eine verschiedene Valenz besitzt. Die sich hieran anschließende Frage, ob dieser Farbverschiedenheit durch eine wesentliche optische Verschiedenheit der gesamten Lichtabsorption entspricht, ist durch eine Hrn. Dr. F. Hein zu verdankende photographische Aufnahme der Lösungen von *aci*-Triphenylmethan-Natrium in Äther und Vergleich dieses Spektrums mit dem der Triphenylcarbonium-Salze beantwortet worden. Die bekannte außerordentliche Empfindlichkeit dieses Natriumsalzes gegen Wasser und Luft erforderte die Konstruktion eines besonderen Apparates, auf den hier der Raumersparnis wegen nur verwiesen sei¹⁾. Wie die beifolgende Tafel veranschaulicht,



absorbiert das *aci*-Triphenylmethan-Natrium erheblich weiter nach dem Rot zu, aber viel weniger intensiv im sichtbaren Spektralgebiet, also

¹⁾ Franz Hein, Dissertat., Leipzig 1917, S. 86–91.

wesentlich anders als Triphenylcarboniumsulfat. Die sich bei drei verschiedenen Kontrollaufnahmen zeigenden Abweichungen, wie sie namentlich in der Nähe des im Ultraviolett liegenden Minimums beobachtet und auch durch den verschiedenen Verlauf der Absorptionskurven (*a*, *b* und *c*) zum Ausdruck gebracht worden sind, rühren sicher von den durch die Zersetzlichkeit des Salzes bedingten Versuchsfehlern her.

Daß das freie Triphenylmethyl, welches als das dritte Isomere von der Konstitution $C(C_6H_5)_3$ angesehen werden kann, sich von den zwei ladungsverschiedenen Triphenylmethyl-Ionen auch optisch stark unterscheidet, geht bereits aus der qualitativen Untersuchung seines Spektrums durch K. H. Meyer ¹⁾ hervor, ist aber deshalb nicht auffallend, weil es sich als ungesättigtes, freies Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff von den beiden gesättigten Ionen chemisch wesentlich unterscheidet, die beide valenzchemisch Derivate des vierwertigen Kohlenstoffs sind.

291. A. Hantzsch: Über die sogenannte Halochromie von Triphenyl-methan-Derivaten.

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Der durch A. v. Baeyer eingeführte Begriff der »Halochromie« beruht (ähnlich dem von mir eingeführten Begriff der Chromoisomerie) auf rein empirischer Grundlage; er drückt nur die Tatsache aus, daß gewisse farblose Stoffe durch gleichfalls farblose Säuren oder Basen in farbige Salze übergehen, läßt aber die Erklärung dieses Phänomens offen. Diese Erklärungen sind im allgemeinen von zwei verschiedenen Standpunkten ausgegangen: Die Halochromie und die Verschiedenfarbigkeit der durch Halochromie gebildeten Salze wird erstens physikochemisch auf kontinuierliche oder »Zustandsänderungen« oder zweitens rein chemisch auf diskontinuierliche konstitutive Änderungen bei der Salzbildung zurückgeführt. Der erste Standpunkt ist am ausschließlichen durch E. Ch. C. Balys Kraftfelder-Theorie vertreten worden. Doch sind deren angebliche experimentelle Stützen durch meine Nachprüfungen umgekehrt als Stützen der chemischen Theorie insofern erwiesen worden, als ich diese anscheinend kontinuierlichen Zustandänderungen auf rein chemische, diskontinuierliche Stoff-Veränderungen zurückführen

¹⁾ B. 44, 2557 [1911]