

## 62. F. Kehrman: Zur Theorie der Carbonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 2. Dezember 1921.)

Die Ausführungen von A. Hantzsch<sup>1)</sup> über die Carboniumsalze und über die Hypothese vom 6-wertigen Kohlenstoff zwingen mich zu den folgenden Feststellungen.

1. Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, die Carboniumsalze des Triphenyl-carbinols, sowie die Carboniumsalze überhaupt sind nicht von v. Baeyer entdeckt worden<sup>2)</sup>.

2. Die ganze Darstellung auf den Seiten 2569—2572 inkl. ist nicht richtig. Der wirkliche Sachverhalt wird dadurch völlig entstellt, indem man mir Auffassungen zuschreibt, die ich nirgends vertreten habe.

Zwecks Raumersparnis sollen nur die Hauptpunkte herausgegriffen werden:

3. Ich habe die von mir vorgeschlagene<sup>3)</sup> chinolide Formel der Carboniumsalze nicht aufgegeben, sondern vielmehr, vielleicht etwas zu früh, zu erweitern versucht<sup>4)</sup>.

4. Daß das Triphenyl-methylchlorid nicht nur 1 HCl, sondern bei tiefer Temperatur 6 HCl addiert, und daß diese letztere Verbindung nicht rot, sondern gelb ist, steht mit meiner Theorie nicht im Widerspruch; denn erstens sind die Carboniumsalze des Triphenyl-methyls nicht rot, sondern orangefarbig, und zweitens wirkt bekanntlich tiefe Temperatur oft entfärbend.

5. Von einfachen farbigen Carboniumsalzen sind allerdings außer dem Triphenyl-methylperchlorat noch einige weitere Perchlorate von homologen und Halogen-Derivaten bekannt. Ich bekenne mich schuldig, diese Angaben übersehen zu haben, jedoch wird dadurch die chinolide Formel nicht berührt, während die Annahme 6-wertigen Kohlenstoffs hier einstweilen unnötig wird.

Wie es ja fast selbstverständlich war, habe ich schon vor längerer Zeit die Zusammensetzung des Triphenyl-methylperchlorats von neuem kontrolliert und bestätigt gefunden, daß es wasserfrei und einsäurig, also der Formel  $(C_6H_5)_3C.ClO$  entsprechend zusammengesetzt ist. Die folgende Analyse hat mein früherer Mitarbeiter Iwan Effront ausgeführt.

<sup>1)</sup> B. 54, 2569, 2573 [1921].

<sup>2)</sup> Kehrman und Wentzel, B. 34, 3815 [1901], wo die hierher gehörige Literatur angeführt ist.

<sup>3)</sup> Von Gomberg »Chinocarbonium-Formel« genannt.

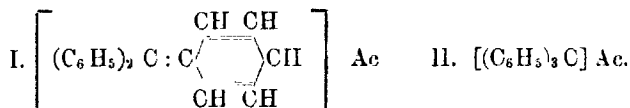
<sup>4)</sup> B. 51, 468 [1918], wo ich dieses ausdrücklich sage.

$C_{19}H_{15}ClO_4$ . Ber. C 66.57, H 4.38, Cl 10.36.  
Gef. > 66.53, > 4.80, > 10.41, 10.36.

Daß ich diese Resultate bisher nicht veröffentlicht habe, hat seine Ursache darin, daß sie allein standen und ich eine passende Gelegenheit abwarten wollte, wie sie sich ja jetzt gefunden hat.

Man muß nunmehr aus den Tatsachen den Schluß ziehen, daß zum Zustandekommen der orangegelben Carboniumsalz-Form eine Addition von weiteren Säuremolekülen oder Metallhaloiden und ähnlichen nicht unbedingt notwendig ist. Selbstverständlich wird aber die chinolide Formel dieser Salze dadurch nicht widerlegt. Zur Erklärung der übersauren Salze leistet die Theorie vom 6-wertigen Kohlenstoff nach wie vor Dienste.

Ich benutze die Gelegenheit, hinzuzufügen, was ebenfalls eigentlich selbstverständlich ist, daß die Ausführungen, die ich kürzlich<sup>1)</sup> über die Konstitution der chinoiden Oniumsalze zu machen Gelegenheit hatte, auch für die chinoliden Carboniumsalze Geltung haben. Die Formel eines Salzes des Triphenyl-methyls wäre dann gemäß Formel I. zu schreiben; die Formel II. von Hantzsch genügt nicht, um die intensive Farbe zu erklären.



6. Auf den wiederholt von verschiedenen Fachgenossen gegen meine chinolide Formel gemachten Einwand, daß Chinole im allgemeinen farblos seien, ist zu erwidern, daß das, was für die einfachsten Chinole der Benzol-Reihe gilt, nicht notwendigerweise auch für kompliziertere Chinole richtig sein muß, da bekanntlich Vergrößerung des Moleküls oft Farbvertiefung bedingt. Sollten die einfachen Chinole an der Grenze des sichtbaren Violetts stark absorbieren, so kann es sehr gut sein, daß bei komplizierteren Molekülen die Absorption in das Sichtbare verschoben wird.

7. Die Tatsache, daß die stark sauren Lösungen des Triphenyl-carbinols und analoger Substanzen außerordentlich leicht reduziert werden, spricht unbedingt für die ungesättigte Natur dieser Verbindungen, wie sie durch die chinolide Formel wiedergegeben wird.

Auch die große Beständigkeit gegen Salpetersäure ist im Einklang damit. Bekanntlich wird Benzochinon aus seiner nicht erhitzt gewesenen Lösung in konz. Salpetersäure durch Wasser unverändert ge-

<sup>1)</sup> Helv. chim. acta 4, 527 [1921]. Ich werde demnächst Gelegenheit haben, auf diesen Artikel zurückzukommen und zwar mit Rücksicht auf Hrn. Piccards weiter unten zitierte Arbeit.

fällt, und Phenanthrenchinon liefert damit zunächst ein schön kristallisiertes Nitrat, während Hydrochinon, welches vor der Oxydation zum Chinon durch Benzoylierung eines Hydroxyls geschützt wird, schon bei 0° durch die theoretische Menge Salpetersäure in Eisessig-Lösung glatt nitriert wird <sup>1)</sup>.

8. Die Darstellung von Hantzsch, l. c., S. 2570 unten, die mit den Worten beginnt: Herr Kehrman hat aber seine unhaltbare Auffassung der Carboniumsalze auch auf die Konstitution der Anilin-Farbstoffe übertragen wollen\*, ist vollkommen unrichtig.

Ganz ausdrücklich fasse ich das einsäurige orangefarbene Chlorid des *p*-Monamino-triphenylcarbinols als parachinoides Fuchson-imoniumsalz auf und nehme erst bei der Auflösung in konz. Schwefelsäure, wobei die Farbe nach gelb umschlägt und das Spektrum mit demjenigen des Triphenylcarbinol-Sulfats identisch wird, die Umlagerung in die chinolide Form an. Ebenso behalten sämtliche übrigen, von mir untersuchten Anilin-Farbstoffe, wie Doebner-Violett, Malachitgrün und Krystallviolett ihre parachinoide Formel und gehen erst in der konzentriert-schwefelsauren Lösung in die neue Formel über; eben wegen der Unmöglichkeit, die Absorption in konz. Schwefelsäure mit den parachinoiden Imonium-Formeln in Einklang zu bringen und wegen der Übereinstimmung der Absorption dieser übersauren Salze mit derjenigen des Triphenylmethyl-Sulfats.

9. Hr. Hantzsch bemängelt an meinen Formeln der übersauren Salze die freie Aminogruppe in konz. Schwefelsäure. Ich würde ihm nicht widersprechen, wenn er diese Aminogruppe mit einem oder sogar mit mehr als einem Äquivalent Schwefelsäure absättigen wollte. Es ist ja doch so gut wie sicher, daß, wenn meine Formeln richtig sind, diese Aminogruppe in den stark schwefelsauren Lösungen überall an Schwefelsäure gebunden auftreten wird; aber ebenso sicher ist es, daß dieser Umstand nicht gegen meine Formeln verwertet werden kann (wenn man sie richtig verstanden hat), und zwar um so weniger, als ich selbst diese Verbindung mit Schwefelsäure schon früher angedeutet habe <sup>2)</sup>.

10. Auch Hantzsch muß beim Übergang der parachinoiden (nach ihm konjugiert chinoiden) niedriger sauren Salze der Triphenylmethan-Farbstoffe in die höchstsauren eine Umlagerung annehmen und zwar in seine neuen Komplexformeln.

11. Die Azo-Frage wird später zur Sprache kommen.

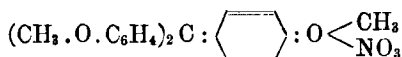
12. Auch die Darstellung meiner Ansicht <sup>3)</sup> über die Konstitution der salzartigen Additionsprodukte der doppelten Kohlenstoff-Bindung

<sup>1)</sup> Helv. chim. acta 4, 941 [1921].

<sup>2)</sup> B. 51, 474 [1918].    <sup>3)</sup> B. 54, 417 [1921].

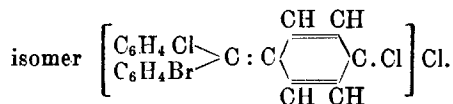
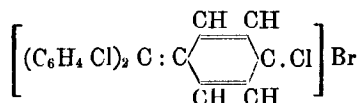
mit Säuren ist irreführend und unrichtig. Da aber Hr. Hantzsch hier auf den Gegenstand nicht genügend eingeht, so ist auch meinerseits eine weitere Antwort hierauf einstweilen überflüssig.

13. Der Einwurf von Baeyers, daß, wenn meine chinoliden Formeln richtig wären, bei der Einwirkung von Säuren auf Trianisylcarbinol und analoge Substanzen Methylalkohol abgespalten werden müßte, erledigt sich dadurch, daß, wie Hantzsch demnächst beweisen will, und ich selbst vor nunmehr etwa 2 Jahren in einem hoffentlich bald in Weyls »Methoden« erscheinenden Artikel über die organischen Oxoniumverbindungen ausgeführt habe, diese Salze eine andere Konstitution haben. Sie sind nämlich, vielleicht mit einigen Ausnahmen, Oxoniumsalze. So entspricht das neutrale Nitrat des Trianisylcarbinols der Formel



und ist mutatis mutandis den Imonium-Salzen der Anilin-Farbstoffe ganz analog konstituiert.

14. Ferner erklärt sich die (meiner Meinung nach noch nicht ganz sicher festgestellte) Isomerie der halogenierten Triphenyl-methylbaloide ebenso gut durch die chinolide, wie durch die Hantzschsche Formel z. B.



Alles in allem genommen vermögen mich die Ausführungen Hantzschs weder von der Überlegenheit seiner Komplex-Formel über die chinolide Formel, noch von der prinzipiellen Unrichtigkeit meiner Arbeits-Hypothese vom 6-wertigen Kohlenstoff zu überzeugen; im Gegenteil, ich bin durch sie nur noch mehr in der Meinung bestärkt worden, daß mein Vorgehen berechtigt war. Feststehende Tatsachen und auf richtige Beobachtungen gegründete Schlüsse aus der Analogie sind in meinen Augen auch heute noch die besten Pfadfinder auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Zum Schlusse kann ich eine Bemerkung nicht unterdrücken: Hr. Hantzsch schreibt l. c., S. 2570 unten: »Es ist bedauerlich, derartige ebenso bestimmt ausgesprochene, wie leicht zu widerlegende Behauptungen

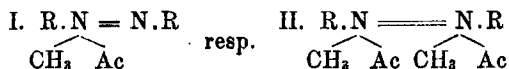
tungen von angeblich größter Tragweite überhaupt richtigstellen zu müssen\*. Ich habe weder meine Ansichten so bestimmt ausgesprochen, wie es nach diesen Worten scheinen könnte, noch habe ich denselben irgendwie eine besondere Tragweite zuerkannt. Es will mir jetzt aber scheinen, als ob die oben zitierten Worte von Hantzsch sehr gut auf ihn selbst angewendet werden könnten.

Lausanne, 27. Nov. 1921, Organ. Laborat. d. Universität.

**63. F. Kehrman und R. van der Laar: Über die Oniumsalze der Azokörper<sup>1)</sup>. (I., vorläufige Mitteilung.)**

(Eingegangen am 29. Dezember 1921.)

Während man bereits eine recht stattliche Anzahl von meist tief-farbigem, salzartigen Additionsprodukten von Säuren oder Metallhaloiden an den ungesättigten Stickstoff der Azogruppe kennt, scheint es bisher nicht gelungen zu sein, Halogenalkyl oder Methylsulfat an denselben zu addieren. Man müßte so zu den eigentlichen Azo-Onium-Verbindungen gelangen (I. und II.), welche den Charakter von Neutralsalzen aufweisen sollten.



Unsere Versuche, derartige Salze darzustellen, haben anscheinend Erfolg gehabt; wir möchten schon jetzt einige Resultate mitteilen, um uns das Gebiet für die nächste Zeit zu reservieren.

Wenn man *p*-Azo-anisol mit einem ziemlichen Überschuß frisch gereinigten, säurefreien Methylsulfats mehrere Stunden auf 55–60° erhitzt, erhält man schließlich eine dunkelrote Schmelze, aus der sich langsam schöne, metallisch violette Krystalle ausscheiden. Sobald sich das Aussehen der Schmelze nicht weiter verändert, wird sie wiederholt mit nicht zu viel kaltem Wasser ausgezogen. Zurück bleibt unangegriffenes *p*-Azo-anisol, während die intensiv orangerote Lösung das methylschwefelsaure Salz des Additionsproduktes enthält.

Überchlorsäure fällt daraus in beträchtlicher Menge ein ebenfalls metallisch violettes Perchlorat in blättrigen oder spießigen Krystallen, die sich durch Umlösen aus Wasser von 60–70° und Wiederaussalzen mit Überchlorsäure leicht reinigen lassen.

Man erhält so hübsche, blättrige, dunkelrote Krystalle mit violettem Metallschimmer, die in kaltem Wasser wenig, viel reichlicher

<sup>1)</sup> Mitgeteilt in der Dezember-Sitzung der Waadtländer Chemischen Gesellschaft.