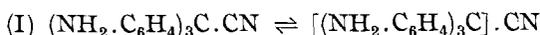


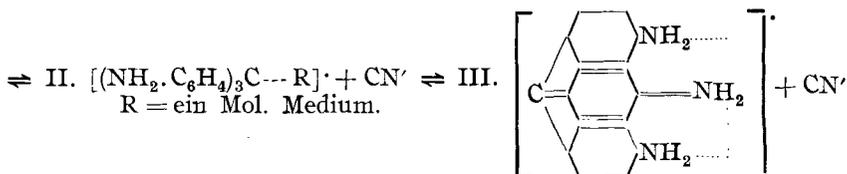
222. I. Lifschitz und Geert Girbes: Über Farbe, Molekulargewicht und Elektrolyt-Charakter bei Triphenyl-methan-Derivaten.

(Eingegangen am 21. Mai 1928.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns darauf hingewiesen¹⁾, daß die photochemische Umlagerung der Di- und Triamino-triphenyl-methan-Derivate in die isomeren Farbstoffsalze²⁾ nach der schematischen Gleichung z. B.:



wahrscheinlich im Wege zweier aufeinanderfolgender Teilreaktionen abläuft. Aus dem farblosen Nicht-elektrolyten (I) z. B. sollte danach unter dem Einfluß der Strahlung, ganz wie bei den unsubstituierten Triphenyl-methan-Derivaten, zunächst der farblose oder schwachfarbige Elektrolyt II entstehen, dessen Kation sich weiter zu dem Farbstoff-Kation III umlagern konnte. Ob letztgenannte Reaktion, also das Gleichgewicht zwischen den Stoffen II und III, ebenfalls durch Strahlung beeinflussbar war, blieb zu untersuchen und war von Interesse für die Erkenntnis des so eigenartigen photochemischen und chemischen Verhaltens der Farbstoff-Lösungen.



Farblose, salzartige Derivate der Triphenyl-methane sind bisher nur ganz vereinzelt nachgewiesen und kaum genauer untersucht worden. So haben K. H. Meyer und A. Hantzsch³⁾ die Leitfähigkeit der farblosen Pyridin-Lösungen von Triphenyl-halogen-methanen gemessen, während Lifschitz¹⁾ gelegentlich fand, daß das Triphenyl-methylrhodanid in Alkohol und Acetonitril Rhodanreaktion und erhebliches Leitvermögen zeigte. Überdies war mehrfach darauf hingewiesen worden, daß ein Parallelismus zwischen Farbe und Basizität oder Elektrolyt-Charakter bei Triphenyl-methan-Derivaten nicht zu bestehen schien⁴⁾. Trotzdem ist gerade in neuester Zeit Farbigkeit vielfach als eine charakteristische Eigenschaft der echten Salze der Triphenyl-methan-Base angesprochen worden.

Theoretische Bedenken gegen diese Annahme der Existenz farblosener „Carboniumsalze“ bestehen indessen, wie weiterhin noch beleuchtet werden wird, nicht. Faßt man, nach der bereits 1917 von dem einen von uns⁵⁾ vertretenen Auffassung, alle salzartigen Triphenyl-methan-

¹⁾ I. Lifschitz, B. 58, 2434 [1925].

²⁾ Derselbe, B. 52, 1919 [1919]; Lifschitz und Joffe, Ztschr. physikal. Chem. 97, 426 [1921].

³⁾ B. 43, 338 [1910].

⁴⁾ vergl. z. B. H. Kauffmann, B. 46, 3788 [1913], 52, 1423 [1919]; Ähnliches gilt auch bei den organischen Halogeniden von F. Straus und Mitarbeitern.

⁵⁾ I. Lifschitz und H. Lourié, Ztschr. wiss. Photogr. 16, 269 [1917]; ohne irgendwelche Prioritätsansprüche damit zu verbinden, möchte ich Wert darauf legen, daß die Komplex-Auffassung dieser Verbindungen danach von mir bereits damals vertreten wurde.

Derivate als Einlagerungsverbindungen $[(C_6H_5)_3C--R] \cdot X'$ auf, so ist keinerlei Grund abzusehen, aus dem sie unter allen Umständen farbig sein müßten. Farbe kann bei derartigen Stoffen, bedingt durch den Liganden R, durch chinoide Konstitution des Kations usw. sehr wohl, braucht aber, im Einklang mit der Erfahrung, nicht aufzutreten. Nicht die Farblosigkeit, sondern gerade die Farbigkeit vieler Triaryl-methylsalze fordert sonach eine besondere Erklärung.

Spektroskopische Untersuchungen⁶⁾ hatten nun zu dem Schlusse geführt, daß in den typischen, farbigen, neutralen Carboniumsalzen, z. B. den Carboniumperchloraten, stark assoziierte Stoffe vorliegen, die ihre Farbe einem *meri*-chinoiden Aufbau verdanken. Dieser Schluß mußte und konnte durch Molekulargewichts-Bestimmungen geprüft werden. Aber auch über die Molekulargröße farbiger und farbloser Triaryl-methan-Derivate finden sich im Schrifttum nur ganz vereinzelte Angaben.

Es kann an dieser Stelle nicht versucht werden, die zahlreichen „Theorien“ der Halochromie zu kritisieren oder zu würdigen, die in neuerer Zeit mitgeteilt worden sind⁷⁾. Ein Einblick in die wirklichen Verhältnisse kann u. E. übrigens weder durch geistvolle Systematisierung (Madelung), noch durch vollkommen willkürliche Einführung von „koordinativen Lücken“ (Dilthey) erzielt werden. Es erscheint hierzu vielmehr notwendig, in weitem Umfange messend Absorption, Molekulargewicht, Leitvermögen und andere physikalisch-chemische Eigenschaften der Triaryl-methan-Derivate zu verfolgen. Als einen ersten Versuch, die bestehenden Lücken zu füllen, möchte die vorliegende Untersuchung betrachtet werden⁸⁾.

Wir haben zunächst Molekulargewichts-Bestimmungen und Leitfähigkeits-Messungen an Lösungen einer Reihe von Triphenyl-methan-Derivaten in verschiedenen Medien ausgeführt. Als Vertreter der typischen farbigen Carboniumsalze wählten wir die Perchlorate aus Triphenyl-carbinol und seinen *p*-Methoxy-Homologen. Von farblosen Derivaten derselben Carbinole wurden Cyanide, Rhodanide, Ferrocyanide, Azide und Chromate untersucht; gelegentlich mußten auch Farbstoffsalze herangezogen werden. Ein Teil der untersuchten Stoffe war bisher noch nicht beschrieben worden, überdies zeigte sich, daß die Literatur-Angaben über die bereits bekannten häufig zu berichtigen bzw. zu ergänzen waren. Die betreffenden Angaben sind im präparativen Teile kurz zusammengestellt, während gelegentliche photochemische und optische Beobachtungen an ihnen den übrigen Abschnitten eingefügt wurden.

⁶⁾ Lifschitz, Zimmermann und ten Bokkel Huinick, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **43**, 269, 403, 654 [1924].

⁷⁾ Auf die Angriffe von Hrn. W. Dilthey und auf die „Chromophor-Theorie“ dieses Forschers, die Hr. Wizinger seiner schönen Arbeit (*B.* **60**, 1377 [1927]) voranstellt, in deren Beurteilung wir Hrn. Wizinger nicht zustimmen können, kommen wir noch kurz weiter unten zurück.

⁸⁾ Nach Abschluß und erster Niederschrift vorliegender Arbeit teilte uns Prof. Dr. F. M. Jaeger mit, daß Hr. P. Walden auf der Versammlung des Solvay-Institutes (April 1928) einige Mitteilungen über Messungen ähnlicher Richtung aus seinem Laboratorium gemacht hat. Die kurzen Angaben P. Waldens sind im Folgenden unter Walden (Solv.) berücksichtigt. Wir möchten Hrn. Prof. Jaeger auch an dieser Stelle für seinen freundlichen Hinweis bestens danken.

I. Farbe und Licht-Absorption der Triphenyl-methan-Derivate.

Die Derivate der Triarylmethyl-carbinole existieren bekanntlich in einer farblosen und einer farbigen Reihe, die spektroskopisch scharf geschieden sind. Die farblosen Verbindungen absorbieren auch im Ultraviolett wenig eigenartig, die farbigen zeigen sämtlich ein charakteristisches, täuschend farbstoff-ähnliches Band im Sichtbaren, dessen Maximum bei allen farbigen Derivaten ein und desselben Carbinols jeweils bei fast derselben Wellenlänge liegt. Ein Übergang zwischen den Spektren der farblosen und dem der farbigen Derivate eines gegebenen Carbinols, derart, daß eine durch den Substituenten X in Ar_3CX bestimmte, bathochrome Verschiebung und immer stärkere Ausprägung des Farbbandes aufträte, besteht also nicht. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn z. B. durch Temperatur-Erhöhung ein farbloses Carbinol-Derivat in das entsprechende farbige übergeht. Stets erscheint dann mehr oder weniger intensiv das Farbband bei der für das gegebene Carbinol charakteristischen Wellenlänge.

A. Hantzsch⁹⁾, der auf diese Verhältnisse neuerlich hingewiesen hat, hat u. a. hieraus geschlossen, daß die farbigen und farblosen Reihen isomere Verbindungen enthalten, erstere sollen echte Carboniumsalze, letztere Pseudosalze, echte Methan-Derivate bzw. Ester sein. Tatsächlich geht aus dem optischen Befunde aber mit Sicherheit nur hervor, daß beide Reihen konstitutiv verschieden sein müssen. Allen farbigen Derivaten desselben Carbinols einerseits, allen farblosen andererseits kommt im wesentlichen ähnliche Konstitution zu. Alle farbigen Derivate enthalten denselben, von dem der farblosen verschiedenen Chromophor. Ob beide Reihen überhaupt isomer, ob sie im besonderen im Sinne von A. Hantzsch zu formulieren sind, ist auf Grund der optischen Daten keineswegs zu entscheiden. Mindestens müßte ausreichend genau gezeigt werden, daß die Molekulargröße beider identisch ist.

Im übrigen hängt die Farbe der Lösungen unserer Stoffe — wenn zunächst von eigentlichen Farbstoffsalzen abgesehen wird — stets in ausgesprochener Weise ab vom Medium, der Konzentration und der Temperatur. Die von uns meist benutzten Medien lassen sich nach steigender Farbigkeit der in ihnen bereiteten Lösungen in der Reihenfolge: Äther — Alkohol — Aceton — Nitro-benzol — Acetonitril — Campher — Chloroform

ordnen. Hinsichtlich der beiden übrigen Faktoren kann nach eigenen und fremden Erfahrungen die Regel aufgestellt werden, daß ceteris paribus die Farbigkeit mit der Konzentration und vor allem mit steigender Temperatur oft selbst sehr auffallend zunimmt. Insbesondere nehmen, wie oft beobachtet, zahlreiche, bei tiefer Temperatur und selbst bei Zimmer-Temperatur farblose Lösungen beim Erwärmen Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet^{10) 11)}. Selbst die farblosen oder sehr schwach farbigen, alkohol.

⁹⁾ B. 54, 2573 [1921].

¹⁰⁾ Einige hübsche Beispiele gab neuerdings z. B. W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] 109, 273, leider sind diese Lösungen in der Hitze unbeständig.

¹¹⁾ Am Beispiel der Carboniumperchlorate hat P. Walden (Solv.) kürzlich gezeigt, in wie ausgesprochenem Maße Farbe und Farbtiefe durch steigende Temperatur und Konzentration begünstigt werden. Das braunrote Triphenyl-methylperchlorat gibt in Aceton braune, konzentrierte, aber farblose, verdünnte Lösungen. Ähnliches gilt beim

Lösungen mancher Perchlorate (Anisyl-diphenyl-, Dianisyl-phenyl-carboniumperchlorat) färben sich beim Erwärmen orange bis rot. Die farbigen Verbindungen sind also energie-reicher und instabiler¹²⁾.

Bei den eigentlichen Farbstoffsalzen der Rosanilin- und Malachitgrün-Reihe waren derartige Übergänge farblos \rightleftharpoons farbig durch Wechsel von Medium und Temperatur nicht bekannt. Den tieffarbigen Chloriden, Sulfaten usw. standen die Leukoverbindungen (Cyanide, Sulfonsäuren usw.) viel schärfer getrennt gegenüber. Von beiden Reihen sind Molekülverbindungen mit farblosen Schwermetallsalzen bekannt und leicht herstellbar¹³⁾, aber auch diese sind einerseits in allen Medien, auch bei Siedetemperatur, farblos, andererseits sogar besonders intensiv farbig. Eine Umwandlung der Leukoverbindungen in Farbstoffsalze gelingt höchstens, und auch nur vorübergehend¹⁴⁾, photochemisch, niemals durch Änderung von Medium oder Temperatur. Die Farbstoffsalze lösen sich dagegen niemals farblos, sondern stets mit merklich derselben Nuance in verschiedenen Medien¹⁵⁾. Ob ein bestimmtes Farbstoffsalz in Farbstoff- oder Leukoform stabil ist, hängt wesentlich von dem Anion und nur in geringem Maße vom Kation ab.

Die genauere Untersuchung hat aber gelehrt, daß bei passender Wahl des Anions Farbstoffsalz und Leukoverbindung so weit vergleichbar stabil werden können, daß leichte wechselseitige Umwandlung, durch bloßes Erwärmen oder Wechsel des Mediums, auftritt. So ist z. B. bei den Aziden, Ferrocyaniden und Rhodaniden des Malachitgrüns und Krystallviolettts neben der farbigen stets eine farblose Form nachzuweisen, die besonders in der Diamino-Reihe beständig ist, und zwar zunehmend in der Reihenfolge Rhodanid \rightarrow Ferrocyanid \rightarrow Azid. Das Malachitgrün-azid ist leicht, weit schwieriger auch Krystallviolett-azid farblos zu isolieren. Gleichgültig ob das Malachitgrün-azid, in der weiter unten beschriebenen Weise, völlig farblos oder mit geringer Menge anhaftender grüner Form isoliert ist, löst es sich in verschiedenen Medien bei Zimmer-Temperatur stets mit einer nur vom Lösungsmittel abhängigen Farbe auf, über die folgende Zusammenstellung Auskunft gibt:

Medium .	Alkohol	Acetonitril	Nitro-benzol	Aceton
Farbe ..	intens. blaugrün	blaugrün	smaragdgrün	hellblaugrün
Medium .	Chloroform	Tetralin	Benzol, Äther, Essigester, Petroläther	
Farbe ..	schwach grün	schwach grün	sämtlich farblos,	

Anisyl-diphenyl-carboniumperchlorat. Die farbigen, konzentrierten Lösungen dieser Perchlorate in Aceton und Chloroform werden durch starkes Abkühlen mittels flüssiger Luft total farblos. Die festen Salze werden bei derselben Temperatur nur wenig heller. Weitere ältere Beispiele s. übrigens u. a. bei M. Gomberg, B. **35**, 2402 [1902], A. Hantzsch und K. H. Meyer, l. c., und im Folgenden.

¹²⁾ A. Hantzsch, l. c., weist darauf hin, daß bei den sonstigen, von ihm studierten Oniumsalzen die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Diese Ausnahmestellung der Carboniumsalze deutet vielleicht auch bereits auf besondere Konstitutionsverhältnisse hin.

¹³⁾ Tortelli, B. **28**, 1704 [1895]; Ch. L. Joffe, Dissertat., Zürich 1921, S. 43ff.

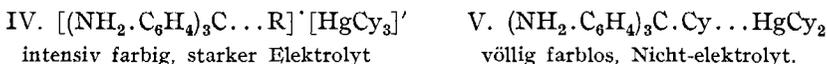
¹⁴⁾ Der Farbrückgang im Dunkeln bleibt aber aus bei Anwesenheit passender Schwermetallsalze, s. Ztschr. physikal. Chem. **97**, 426 [1921], und weiter unten.

¹⁵⁾ Natürlich abgesehen von überschüssige Säure enthaltenden. Die mehr rein grüne Farbe von Malachitgrünchlorid in Nitro-benzol ist zum Teil wohl durch die Eigenfarbe dieses Mediums verschuldet.

um beim Abdunsten farblos auszukristallisieren. Temperatur-Erhöhung verstärkt die Farbe bzw. ruft die Farbe hervor. Das Verhalten ist also völlig analog dem der gewöhnlichen Carboniumsalze, nur fehlt hier bemerkenswerterweise jeder Einfluß der Konzentration.

Die photochemische Umwandlung farblos \rightleftharpoons farbig kann im vorliegenden Falle nicht verfolgt werden. Sowohl Malachitgrün- wie Triphenylmethyl-azid erleiden nämlich unter dem Einfluß des Ultraviolettts eine eigentümliche, von der früher beschriebenen, anderer Triphenyl-methan-Derivate völlig verschiedene Umwandlung: Ihre farblosen, alkohol. Lösungen färben sich bei Bestrahlung ziegelrot bis braunrot, gleichzeitig tritt bis zu einem Grenzwert steigendes Leitvermögen auf. Deutliche Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Möglicherweise bilden sich heterocyclische, stickstoff-haltige Verbindungen, jedenfalls kein Carboniumsalz oder Farbstoff-azid. Die Azide werden danach übrigens auch in völlig anderer Weise angegriffen als Benzolazo-triphenylmethan, das, wie früher gezeigt, durch Ultraviolett-Bestrahlung glatt unter N_2 -Entwicklung und Entfärbung zerfällt¹⁶⁾.

Die Lösungen des Malachitgrün-azids enthalten somit ein Gleichgewicht zwischen einem echten Farbstoffsalz und einer farblosen Form, das sich ungemein leicht und rasch einstellt. Fügt man z. B. zu einer derartigen, fast farblosen Lösung etwas Mercurisalz $[HgCy_2, Hg(CNS)_2]$, so tritt sofort intensive Färbung auf, indem sich Quecksilberdoppelsalze des Farbstoffsalzes bilden. Wie später gezeigt werden wird, sind dieselben als Salze komplexer Quecksilbersäuren aufzufassen, die z. B. die Anionen $[Hg(CN)_2N_3]$ oder $[Hg(CNS)_2N_3]$ usw. enthalten. Der Quecksilberverbindung des Rosanilin-Farbstoffcyanides kommt also die Formel IV, derjenigen des Leukocyanides¹⁷⁾ die Anlagerungsformel V zu, wenn für das Kation vorerst eine schematische Komplexformel gewählt wird.

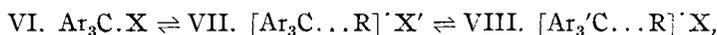


Wie die Lösungen der Azide, Ferrocyane und Rhodanide der betrachteten Farbstoffe, enthalten aber wohl auch diejenigen ihrer mineral-sauren Salze ein Gleichgewicht zwischen einer farblosen und einer farbigen Form, worauf die intensivere Farbe der Malachitgrün-Schwermetallsalz-Komplexe hinweist. Wenn dieses Gleichgewicht in den Chlorid- oder Sulfat-Lösungen auch sehr weit nach der Farbstoff-Seite verschoben liegt, so besteht danach immerhin nur ein gradueller Unterschied zwischen den einzelnen Säure-Salzen. Eine Sonderstellung nehmen hierbei nur die typischen echten Leukoverbindungen, also vor allem die Cyanide, ein, deren Lösungen, wie erwähnt, einzig und allein durch Bestrahlung zu verändern sind. Obgleich die Farbstoff-Quecksilbercyanide IV vollkommen beständig sind, sich nicht in die Leukoform V umlagern, sind sie aus den Leukocyaniden der Farbstoffe nicht ohne Bestrahlung zu erhalten. Die Lösungen der Leukocyanide enthalten also kein Gleichgewicht wie diejenigen der übrigen Farbstoffsalze.

¹⁶⁾ Vielleicht verspricht die weitere Verfolgung der interessanten Untersuchung von Gleu, B. 61, 702 [1928], auch für unsere Fälle einige Aufschlüsse.

¹⁷⁾ l. c. Dissertat. Ch. L. Joffe.

Ganz Ähnliches gilt nun auch von den Cyaniden und Aziden des Triphenyl-carbinols und seiner Methoxyl-Homologen. Auch sie sind stets farblos und Nicht-Elektrolyte und bleiben es auch bei Zusatz von Schwermetallsalz, im Gegensatz zu den entsprechenden Triaryl-methylrhodaniden, wie weiterhin gezeigt werden wird. Bei Bestrahlung liefert aber Triphenyl-acetonitril Carbinol und Blausäure, Triphenyl-methan-sulfonsäure Carbinol und schweflige Säure, also die Hydrolysen-Produkte, die aus Elektrolyten wie $[(C_6H_5)_3C \dots Med]'Cy'$, $[(C_6H_5)_3C \dots Med]'SO_3H'$ zu erwarten wären. Es liegt nahe genug, hier, wie bei den Leukoverbindungen der Farbstoffe, anzunehmen, daß das Licht zunächst die echte Methan-Verbindung VI in einen farblosen, aber mehr oder minder beständigen Elektrolyten VII unter Einlagerung von Medium umwandelt:



der entweder der Hydrolyse anheimfällt oder weiter mit konstitutiv verschiedenen Formen VIII ein Gleichgewicht bilden kann¹⁸⁾. Damit würde der Einfluß des Mediums, die leichte Verschiebung des Gleichgewichtes $VII \rightleftharpoons VIII$ und die Sonderstellung der echten Leukoverbindungen sofort verständlich. Es bleibt zu untersuchen, ob eine Elektrolyt-Form VII auf direktem Wege nachweisbar ist, und welche Konstitution den farbigen Stoffen VIII zukommt; einen Einblick gewähren hier zunächst die nunmehr zu besprechenden:

II. Molekulargewichts-Bestimmungen.

Die technische Ausführung der Molekulargewichts-Bestimmungen erfolgte in bekannter Weise. Je nach der Art des Mediums und des gelösten Stoffes wurde entweder mit elektrisch oder gasgeheizten Beckmann-Apparaten¹⁹⁾, in Campher nach der eleganten Mikro-methode von K. Rast²⁰⁾ gearbeitet. Die Reinigung der Medien wird im präparativen Teil angegeben. Bei den Siedeversuchen wurden stets zwei parallel geschaltete, gleiche Apparate benutzt, deren einer mit reinem Medium beschickt blieb. Die Ablesung erfolgte unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mittels eines Fernrohres. Die Konstanten wurden mit Hilfe bekannter Stoffe (z. B. Benzil), alle irgend wichtigeren Versuchsreihen durch unabhängige Messungen kontrolliert und im übrigen die bekannten Fehlerquellen beachtet. Bei den Gefrierpunkts-Bestimmungen wurden geschlossene Beckmann-Apparate mit elektromagnetischem Rührer benutzt. Die erhaltenen Messungs-Ergebnisse sind, wie die mitgeteilten Daten erkennen lassen, mit einem Fehler von höchstens 5% behaftet; häufig dürfte der Fehler auf ca. 3% anzusetzen sein. Als Medien wurden benutzt Alkohol, Aceton, Nitro-benzol, Chloroform und Campher. Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Cyanide des Triphenyl-, Anisyl-diphenyl-, Dianisylphenyl- und Trianisyl-carbinols zeigen in ihren stets farblosen Lösungen in allen Medien normales Molekulargewicht. Anzeichen einer Disso-

¹⁸⁾ Die Verbindungen VI und VII werden natürlich im Ultraviolett spektroskopisch verschieden sein, wir kommen hierauf weiter unten noch zurück.

¹⁹⁾ vergl. Ostwald-Luther-Drucker, Hand- u. Hilfsbuch, IV. Aufl. [1925].

²⁰⁾ B. 55, 1051 [1922].

ziation und darum auch einer Solvolyse, aber auch einer Assoziation liegen nicht vor, wie die nachfolgenden Daten ohne weiteres lehren:

Messungen in absol. Alkohol ($K = 1140^{21}$), Beckmann-Apparat mit Luftmantel.

$(C_6H_5)_3C.CN, M = 269.$

Konzentrat. in Gew.-%	1.22	1.66	2.56	3.03	4.06	4.14
M gef.	270	272	266	266	269	267
$M_{gef.}/M_{theor.}$	1.00	1.01	0.99	0.99	1.00	0.99

$(CH_3O.C_6H_4)_2C(C_6H_5).CN, M = 329.$

Konzentrat. in Gew.-%	2.89	4.66
M gef.	349	351
$M_{gef.}/M_{theor.}$	1.06	1.07

$(CH_3O.C_6H_4)_3C.CN, M = 359.$

Konzentrat. in Gew.-%	1.74	2.72	3.27	3.55	4.44
M gef.	376	371	372	366	363
$M_{gef.}/M_{theor.}$	1.05	1.03	1.04	1.02	1.01

Messungen in Chloroform ($K = 3880$). Elektr. Heizung mit Heizmantel.

$(C_6H_5)_3C.CN, M = 269.$

Konzentrat. in Gew.-%	0.83	0.95	1.34	1.39	1.88	2.17
M gef.	285	282	277	267	272	274
$M_{gef.}/M_{theor.}$	1.06	1.05	1.03	0.99	1.01	1.02

$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).CN, M = 299$

Konzentrat. in Gew.-%	0.92	1.64	2.44	1.47	1.93	1.96
M gef.	293	291	289	360	352	356
$M_{gef.}/M_{theor.}$	0.98	0.97	0.97	1.00	0.98	0.99

$(CH_3O.C_6H_4)_3C.CN, M = 359$

Innerhalb der Meßgenauigkeit ist das Molekulargewicht unabhängig von der Konzentration, weder Chloroform noch Alkohol wirken merklich assoziierend.

Anders liegt die Sache bei den Rhodaniden. In dem praktisch nicht dissoziierenden Chloroform entsprechen die Molekulargewichte immer noch monomolarem Zustande, und zwar unabhängig vom Auftreten einer allerdings stets geringen Farbe, wie die folgenden Messungen lehren.

$(C_6H_5)_3C.CNS, M = 301, \text{ farblose Lösung.}$

Konzentrat. in Gew.-%	0.76	1.52	2.37
M gef.	287	298	289
$M_{gef.}/M_{theor.}$	0.95	0.99	0.96

$(C_6H_5)C(C_6H_4.OCH_3)_2.CNS, M = 361, \text{ hellgelbe Lösung.}$

Konzentrat. in Gew.-%	0.81	1.16	1.56	2.08	2.36	2.78
M gef.	360	374	356	353	349	348
$M_{gef.}/M_{theor.}$	1.00	1.04	0.99	0.98	0.96	0.96

$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).CNS, M = 331, \text{ ganz schwach gelbe Lösung.}$

Konzentrat. in Gew.-%	0.79	1.01	1.53	1.80	2.13	2.55
M gef.	350	348	351	338	325	328
$M_{gef.}/M_{theor.}$	1.06	1.05	1.06	1.02	0.98	0.99

Die gefundenen Molekulargewichte sind auch hier innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration. Dagegen erhält man in alkohol. Lösungen:

²¹⁾ Kontrolliert durch Messungen an reinem Benzil im gleichen Alkohol.

$(C_6H_5)_3C.CNS$, $M = 301$, farblose Lösung²²⁾, Beckmann-App. mit Luftmantel.

Konzentrat. in Gew.-%	1.48	1.51	2.68	2.79	3.93	3.95
M gef.	180	192	197	200	211	211
M _{gef.} /M _{theor.}	0.60	0.64	0.65	0.66	0.70	0.70

$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).CNS$, $M = 331$, farblose Lösung.

Konzentrat. in Gew.-%	1.51	1.51	2.79	2.86	3.88	4.20
M gef.	206	208	217	216	227	228
M _{gef.} /M _{theor.}	0.62	0.63	0.66	0.65	0.69	0.69

$(CH_3OC_6H_4)_2.C(C_6H_5).CNS$, $M = 361$, in der Hitze hellorange-stichig gelbe Lösung, die beim Abkühlen fast farblos wird.

Konzentrat. in Gew.-%	1.44	1.54	2.55	2.76	3.84	3.97
M gef.	233	242	268	261	277	274
M _{gef.} /M _{theor.}	0.65	0.67	0.74	0.72	0.77	0.76

In allen drei Fällen, wiederum unabhängig von allfällig auftretender, wenn auch schwacher Farbe, findet man zwischen 60% und 75% des theoretischen Molekulargewichtes. Die Stoffe sind also sämtlich dissoziiert, und zwar ungefähr gleich stark; die Dissoziation ist in konzentrierteren Lösungen geringer als in verdünnteren und kann, da die Stoffe sämtlich in siedendem Alkohol keine Zersetzung zeigen und die Siedepunkte konstant sind, nur als elektrolytische Dissoziation gedeutet werden.

Tatsächlich zeigen diese Lösungen auch, im Gegensatz zu denen der Cyanide, erhebliches elektrolytisches Leitvermögen. Natürlich gibt die Molekulargewichts-Bestimmung hier, wie stets²³⁾, kein direktes Maß für den Dissoziationsgrad bei z. B. 25°. Eine eingehendere Diskussion der Ergebnisse mag aber erst nach Mitteilung der Leitfähigkeits-Messungen stattfinden. Es genügt vorerst festzuhalten, daß die im festen Zustande farblosen, in Lösung sehr schwach oder nicht gefärbten Triphenyl-methan-Derivate stets ein einfaches bzw. ein auf elektrolytische Dissoziation hinweisendes Molekulargewicht zeigen. In dieser Hinsicht stehen sie in scharfem Gegensatz zu den typischen farbigen Carboniumsalzen, als deren Vertreter wir die stabilen Perchlorate der methoxylierten Triphenyl-carbinole mit folgendem Ergebnis untersuchten:

Messungen in Chloroform, wie oben.

$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).ClO_4$, $M = 372.5$, tief dunkelorange-rote Lösungen.

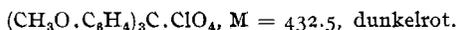
Konzentrat. in Gew.-%	0.96	1.07	1.50	1.93	2.03	2.22	2.51	2.92	3.27	3.35	4.14
M gef.	591	587	627	663	704	705	703	750	779	823	856
M _{gef.} /M _{theor.}	1.51	1.51	1.68	1.78	1.89	1.90	1.89	2.02	2.09	2.21	2.30

$(CH_3O.C_6H_4)_2C(C_6H_5)ClO_4$, $M = 402.5$, tiefdunkelrot-fuchsinrot.

Konzentrat. in Gew.-%	0.96	0.99	1.59	2.10	2.19	2.75	3.00	3.37	3.70
M gef.	705	685	745	840	894	848	890	940	975
M _{gef.} /M _{theor.}	1.75	1.70	1.85	2.09	2.22	2.19	2.21	2.34	2.43

²²⁾ Das Präparat löst sich langsam im siedenden Alkohol; aus der Lösung fällt das Rhodanid beim Abkühlen unverändert aus, da es in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist.

²³⁾ vergl. hierzu P. Walden, Elektrochemie nicht-wässriger Lösungen (Bredig's Handbuch d. Angew. Phys. Chemie, Bd. VIII.)



Konzentrat. in Gew.-%...	0.93	1.14	1.89	2.04	2.81	3.01	3.77
M gef.....	803	818	930	932	1050	1070	1220
M _{gef./M_{theor}}	1.86	1.88	2.15	2.16	2.43	2.48	2.82

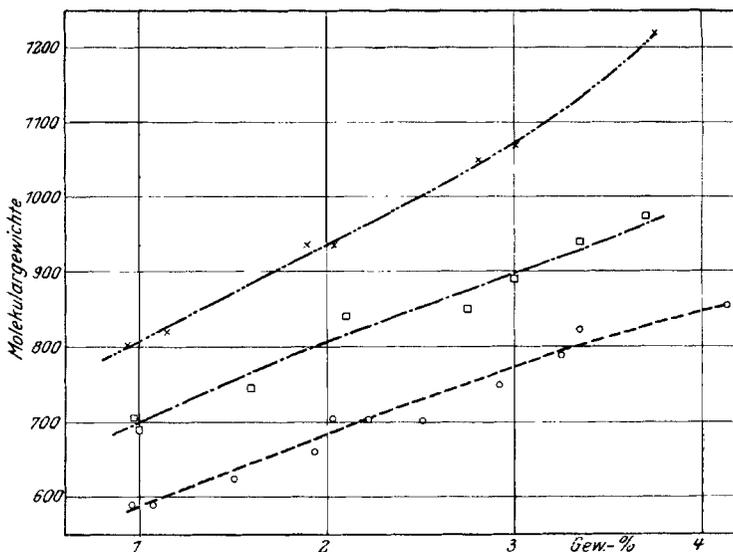


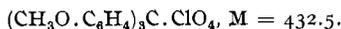
Fig. 1.

----- Trianisyl-carboniumperchlorat
 - - - - - Dianisyl-phenyl-carboniumperchlorat
 - - - - - Anisyl-diphenyl-carboniumperchlorat

} in Chloroform.

Die Resultate sind auf obenstehender Kurventafel zusammengestellt²⁴⁾. Man ersieht, daß die Perchlorate in diesen tiefgefärbten Lösungen stets viel zu hohe und mit steigender Konzentration bedeutend wachsende Molekulargewichte zeigen. Wie früher bemerkt, nimmt auch die relative Farbintensität mit steigender Konzentration zu. Ganz dasselbe Verhalten findet man auch bei der kryoskopischen Bestimmung an den ebenfalls tieffarbigem Lösungen in Campher²⁵⁾, wie wir mehrfach festgestellt haben.

Sehr viel schwächer tingierend sind die Lösungen der Perchlorate in Aceton, aus dem die Trianisylverbindung bekanntlich ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann. Gefunden wird bei den orangefarbigem, einen stark dissoziierten Elektrolyten enthaltenden Lösungen des Trianisyl-carboniumperchlorates:



Konzentrat. in Gew.-%...	1.25	1.30	1.41	2.21	2.24	2.41	3.23	3.68
M gef.....	323	327	319	335	330	325	334	325
M _{gef./M_{theor}}	0.75	0.76	0.74	0.78	0.76	0.75	0.77	0.75

²⁴⁾ Triphenyl-carboniumperchlorat haben wir nicht gemessen, nicht nur weil es viel weniger beständig, sondern vor allem weil es in Chloroform zu wenig löslich ist.

²⁵⁾ P. Walden (Solv.) findet Assoziation auch in den roten Lösungen in Naphthalin und bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{ClO}_4$ in Chloroform.

Auffallend ist die fast völlige Unabhängigkeit des Molekulargewichtes von der Konzentration; die genauere Besprechung der Ergebnisse muß später erfolgen²⁶⁾.

Besonders interessante Einblicke versprachen Messungen in Nitrobenzol, worin sowohl kryoskopische als auch ebullioskopische Bestimmungen möglich sind. Im ersteren Falle hat man gelbe bis orange Lösungen von relativ schwacher Extinktion, im letzteren tiefdunkelrote, fast schwarzrot erscheinende. Das Perchlorat des Trianisyl-carbinols ist aus der Siede-Lösung mit fast unverändertem Schmelzpunkt (190⁰) zurückzugewinnen.

Kryoskopische Messungen in Nitrobenzol²⁷⁾.

(C ₆ H ₅) ₃ C·ClO ₄ , bräunlichgelbe Lösung, M = 342.5.				(CH ₃ O·C ₆ H ₄) ₂ C(C ₆ H ₅)·ClO ₄ , rot-orange Lösung, M = 402.5.	
Konzentrat. in Gew.-%	1.54	1.74	3.24	2.06	2.78
M gef.	269	272	271	252	252
M _{gef.} /M _{theor.}	0.79	0.80	0.80	0.63	0.63
(CH ₃ O·C ₆ H ₄) ₃ C·ClO ₄ , M = 432.5, rötlich orange Lösung.					
Konzentrat. in Gew.-%	1.24	1.29	1.49	2.16	
M gef.	261	255	264	272	
M _{gef.} /M _{theor.}	0.60	0.59	0.61	0.63	

Ebullioskopische Messungen in Nitrobenzol:

(CH ₃ O·C ₆ H ₄) ₃ C·ClO ₄ , M = 432.5, tiefdunkelrote Lösung.				
Konzentrat. in Gew.-%	2.09	2.25	3.25	3.62
M gef.	329	328	340	330
M _{gef.} /M _{theor.}	0.76	0.76	0.79	0.76

Das Trianisyl-carboniumperchlorat ist als starker Elektrolyt, nach Ausweis der Leitfähigkeits-Messung, weitgehend dissoziiert. Hiermit stimmen die kryoskopisch gefundenen Molekulargewichts-Werte von ca. 60% der theoretischen wenigstens auf den ersten Blick gut überein²⁸⁾. Die ebullioskopischen Werte sind dagegen bestimmt viel zu hoch. Parallel mit der Zunahme der Farbintensität ist also, wie sich hier besonders schlagend zeigt, ein Anwachsen der Molekulargröße zu verzeichnen.

Die stark farbigen Lösungen der Perchlorate enthalten danach stets assoziiertes, polymolares Salz, die Molekulargewichte nähern sich den normalen um so mehr, je schwächer absorbierend die betreffenden Lösungen sind (Aceton, kaltes Nitrobenzol). Wenn man auch in der Wahl der Medien etwas beschränkt ist, so werden doch Messungen an anderen farbigen Triaryl-methan-Derivaten — die wir uns vorbehalten möchten — weitere interessante Einzelheiten lehren können. Es scheint uns aber kaum ein Zweifel daran möglich zu sein, daß das Auftreten der intensiven Carboniumfarbe mit einer Assoziation einhergeht^{28a)}. Der aus rein spektroskopischen Betrachtungen gezogene Schluß wird damit in unabhängiger Weise vorzüglich bestätigt.

²⁶⁾ Triphenyl- und Monoanisyl-diphenyl-carboniumperchlorat hat P. Walden (Solv.) in Aceton untersucht; er folgert, daß diese Stoffe assoziiert sind.

²⁷⁾ Die Konstante wurde durch parallele Messung an Benzil-Lösungen jeweils kontrolliert.

²⁸⁾ Bei der Triphenylverbindung sind auch die kryoskopischen Werte zu hoch.

^{28a)} Zu demselben Schluß gelangte auch Walden (Solv.).

III. Leitfähigkeits-Messungen.

Die Messungen erfolgten in einem elektrisch geheizten Thermostaten, dessen Temperatur mittels eines Toluol-Regulators und elektromagnetischen Relais genau auf 25° gehalten wurde. Die Temperatur wurde an einem in $\frac{1}{10}^0$ geteilten Thermometer abgelesen. Zwei Leitfähigkeits-Gefäße mit eingeschliffenen Stopfen, die völlig luftdicht abgeschlossen waren und ganz schwach platinierter Elektroden enthielten, kamen abwechselnd zur Benutzung. Die Kapazitäten wurden mittels 0.01-n. KCl-Lösung jeweils kontrolliert und blieben innerhalb 1—2 $\frac{0}{100}$ konstant. Die Messung erfolgte mittels Summers, Telefons und einer vierdekadigen Kurbel-Widerstandsbrücke von O. Wolff, Berlin, die je nach der Schaltung eine Vergleichung von Widerständen in Verhältnissen von 1:1 bis 1:1000 erlaubte. Über die Reinigung der Medien wird im präparativen Teil berichtet, das geringe Eigenleitvermögen der Medien ist im Folgenden in Abzug gebracht.

Die Minima waren bei den Elektrolyt-Lösungen durchweg ausgezeichnet bis auf 1 $\frac{0}{100}$ einstellbar. Zur Kontrolle wurden überdies noch einige Salze von genau bekanntem Leitvermögen gemessen, die Ergebnisse und Vergleichswerte der Literatur sind im Folgenden mit aufgenommen. Jede mitgeteilte Zahl stellt den Mittelwert von mindestens zwei gut übereinstimmenden Beobachtungen dar.

Von den hier untersuchten Stoffen sind zunächst im Einklang mit den Molekulargewichts-Bestimmungen die Cyanide und Azide²⁹⁾ des Triphenyl-carbinols und der Methoxy-triphenylcarbinole unter allen Umständen Nicht-Elektrolyte. Dasselbe gilt, wie bereits früher festgestellt, von den Leukocyaniden der Di- und Triamino-triphenylmethan-Farbstoffe. Stehenlassen der Lösungen, Zufügen von komplexbildenden Salzen und längeres Erhitzen rufen kein Leitvermögen hervor, nur Bestrahlung erzeugt hier Ionen in der mehrfach beschriebenen Weise.

Dagegen besitzt das Malachitgrün-azid unter Umständen deutlichen Elektrolyt-Charakter, wie folgende Beobachtungen lehren.

Molekulares Leitvermögen in absol. Alkohol bei 25°.

v.....	128	250	256	500	512	1000	1024
Malachitgrün-chlorid ³⁰⁾	28.88	—	32.77	—	36.81	—	40.96
Malachitgrün-azid	—	10.51	—	13.27	—	16.17	—

Die Azid-Lösung ist blaugrün, viel weniger absorbierend als die Chlorid-Lösung. Noch schwächer farbig ist die hellgrüne Lösung des Azids in Nitrobenzol; man findet als:

Molekulares Leitvermögen in Nitro-benzol bei 25°.

v.....	250	500	
Malachitgrün-chlorid ³¹⁾	18.65	19.45	tiefdunkelgrüne Lösung
Malachitgrün-azid	0.33	0.45	hellgrüne Lösung

Farbe und Leitvermögen scheinen hier merklich parallel zu gehen und beide auf der größeren oder geringeren Menge jeweils anwesenden Farbstoffazids zu beruhen. Im Einklang hiermit steigen sowohl Farbintensität als auch Leitvermögen bei Zusatz anionischer Komplexbildner, z. B. bei Zusatz

²⁹⁾ Über das bei Bestrahlung von Triphenyl-methylazid auftretende Leitvermögen s. den präparativen Teil.

³⁰⁾ Messungen von Lifschitz und Joffe.

³¹⁾ Aus reinem Carbinol und alkohol. Salzsäure dargestellt.

von Mercuricyanid, zur Nitro-benzol-Lösung unseres Azids. Eine solche Lösung, die 2 Mol. $HgCy_2$ auf 1 Mol. Azid enthält, ist tiefdunkelgrün und zeigt (nach Abzug des äußerst geringen Eigenleitvermögens der Cyanid-Lösung) bei 25^0 und $v = 250$ hinsichtlich des Azids direkt ein molares Leitvermögen von ca. 11.0, das langsam noch auf 13.15, also etwa $\frac{2}{3}$ desjenigen einer äquivalenten Chlorid-Lösung, anwächst. Die Wirkung des Quecksilbersalzes kann nur in anionischer Komplexbildung bestehen, die eine Nachlieferung von N_3' unter weiterer Umwandlung der farblosen Form nach sich zieht. Im Gegensatz zum Cyanid, wo eine solche Dissoziation und Umwandlung überhaupt nicht statt hat³²⁾, tritt sie hier sogar außerordentlich schnell ein. Cyanid und Azid erscheinen auch danach nicht nur graduell verschieden; im ersteren verhält sich die C—CN-Bindung homöopolar, im letzteren ist die C— N_3 -Bindung entweder heteropolar und ionogen, oder es bestehen zwei farblose Molekülarten des Azids, deren eine rein homöopolar gebaut ist (ähnlich wie Triphenyl-methylazid), während die andere eine prinzipiell ionogene Bindung enthält.

Die gefundenen Zahlen lassen übrigens erkennen, daß die Lösungen des Malachitgrün-chlorides noch zum Teil undissoziierte Leukoform enthalten müssen. Es genügt hierzu, ihr Leitvermögen mit demjenigen von Normal-Elektrolyten zu vergleichen, wobei sich ergibt:

in Alkohol bei 25^0				in Nitro-benzol bei 25^0			
v	128	256	1024	$v = 200$	250	400	500
KJ	34.94	38.0	—	—	—	—	—
$(C_2H_5)_4N.J$	34.08	38.9	46.6	30.5	—	32.2	—
Malachitgrün-chlorid	28.88	32.77	40.96	—	18.65	—	19.45

Auch hier hängt die Lage des Gleichgewichtes vom Medium ab. Wie bei den eben behandelten Stoffen, nimmt auch bei den weiterhin zu besprechenden das relative Leitvermögen (verglichen mit Normal-Elektrolyten) ab in der Reihenfolge:

Alkohol, Aceton, Acetonitril, Nitro-benzol.

Dies gilt zunächst von den bisher noch nicht beschriebenen Ferrocyaniden des Triphenyl- und der Methoxy-triphenylcarbinole. Diese vollkommen farblosen Verbindungen sind in den meisten dissozzierenden Medien sehr schwer löslich; eine Molekulargewichts-Bestimmung ist, bei den ohnehin sehr bedeutenden Molekulargrößen, nicht ausführbar. Sie zeigen in ihren meist farblosen, höchstens schwach gelben Lösungen stets ein erhebliches Leitvermögen.

Als Beispiele mögen folgende Beobachtungsdaten dienen:

Molekulares Leitvermögen bei 25^0 :						
in Alkohol				in Acetonitril		
v	1000	2000	Farbe	$v = 500$	1000	Farbe
Trianisyl-methylferrocyanid ³⁴⁾	4.3	6.2	gelblich	1.26	1.59	gelb
Dianisyl-phenyl-methylferrocyanid. . .	—	—	—	0.91	—	farblos
Anisyl-diphenyl-methylferrocyanid ³⁵⁾	6.5	8.7	farblos	—	—	—

³²⁾ Beim Belichten einer alkoholischen, $HgCy_2$ -haltigen Leukocyanid-Lösung tritt aber natürlich sofort Farbe auf.

³³⁾ Die betr. Stoffe wurden in 2 ccm Chloroform gelöst und diese bis zu 50 ccm mit dem Medium aufgefüllt. Wir überzeugten uns, daß der Chloroform-Zusatz keine Leitfähigkeits-Änderungen des Mediums veranlaßte.

³⁴⁾ Die Lösungen sind rasch gemessene übersättigte.

³⁵⁾ Der gegebene Endwert wird binnen 1 Stde. erreicht.

Triphenyl-methylferrocyanid ist in Acetonitril praktisch unlöslich. Die Monoanisyl-diphenyl-Verbindung in Acetonitril und die Triphenyl-Verbindung in Alkohol zeigen äußerst langsame Einstellung, erreichen aber in ihren farblosen Lösungen Leitvermögen derselben Größenordnung wie diejenigen der obigen Tabelle. Dagegen sind in Nitro-benzol, worin allfällige Farbe noch am besten entwickelt zu sein scheint, nur äußerst geringe Leitfähigkeiten festzustellen. Jedenfalls besteht kein Parallelismus zwischen Farbe und Leitvermögen. Die farblosen Ferrocyanide liefern also farblose oder höchstens sehr schwach gefärbte Triarylmethyl-Ionen $[\text{Ar}_3\text{C}\dots\text{R}]^+$ und verhalten sich in dieser Hinsicht völlig analog den entsprechenden Rhodaniden, die viel besser löslich sind und viel umfassender untersucht werden konnten. Die nachfolgenden Tabellen zeigen das Leitvermögen der Triaryl-methyl-rhodanide und einiger Vergleichs-Elektrolyte in Alkohol.

Molekulares Leitvermögen in absol. Alkohol bei 25°.

Tabelle I.

Stoff v	37.5	50	75	100	150	200	300	400	600
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CNS}^{36)}$	2.79	3.32	4.19	4.84	6.07	7.08	8.58	9.92	11.88
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)\cdot\text{CNS}$ —	3.21	—	—	4.78	—	6.93	—	9.80	—
$(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CNS}$ —	3.06	—	—	4.58	—	7.71	—	9.58	—
Stoff v	800	1200	1600	2400	3200				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CNS}^{36)}$	13.44	16.1	18.4	21.1	24.3				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)\cdot\text{CNS}$	13.48	—	18.3	—	24.2				
$(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CNS}$	13.28	—	18.3	—	24.5				

Tabelle II.

v	30	64	128	256	512	1024
Jodkalium Lifschitz und Girbes	—	31.18	34.93	37.73	—	—
„ Walden ³⁷⁾	—	30.44	34.94	38.18	—	—
„ Turner ³⁸⁾	—	31.1	—	—	—	—
Tetraäthyl-ammoniumjodid (Walden) ..	24.49	28.87	34.08	38.9	43.18	46.60

Die alkohol. Lösungen des Triphenyl- und selbst des Monoanisyl-diphenyl-methylrhodanides zeigen ein Zeitphänomen. Die frischbereitete Lösung des ersteren zeigt 2 Min. nach Herstellung bei 25° nur etwa $\frac{1}{10}$ des oben angegebenen Wertes; das Leitvermögen steigt in etwa 1 Stde. auf die Hälfte und innerhalb etwa 24 Stdn. auf den Endwert. Viel rascher werden dieselben Endwerte bei kurzem Erhitzen vor jeder Messung erhalten. Bei der Monoanisyl-Verbindung stellen sich die Endwerte auch bei Zimmer-Temperatur rasch ein, bei der Dianisyl-Verbindung ist ein Zeitphänomen nicht mehr festzustellen.

Die Rhodanide zeigen erhebliche Leitfähigkeit auch in den übrigen benutzten Medien, indessen wird die Bestimmung der konstanten Endwerte, wegen der oft auftretenden, sehr langsamen Einstellung vielfach mühevoll ja sogar unsicher. So mußte eine Triphenyl-methylrhodanid-Lösung in Aceton viele Stunden im Einschmelzrohr auf 55–60° erwärmt werden, ehe sie konstantes Leitvermögen zeigte. Wir erhitzen gleichzeitig im gleichen

³⁶⁾ Die Lösungen sind bei 25° sämtlich farblos.

³⁷⁾ l. c. Elektrochemie, S. 126.

³⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 40, 870 [1908].

Bade auch reines Aceton und korrigierten die Werte für die Lösung um die hierbei erworbene Eigenleitfähigkeit des Mediums. Bei $v = 50$ erhielten wir so in zwei Versuchsreihen im Mittel $\mu = 2.77$. Viel rascher schon erreicht man den Endwert: $v = 50$, $\mu = 3.00$ bei der Monoanisylverbindung. Wir geben diese Zahlen lediglich als Beleg für die Größenordnung des betreffenden Leitvermögens.

Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich auch in Acetonitril. Hier ist aber immerhin bei der Dianisylverbindung das Zeitphänomen verschwunden, allerdings ist die Lösung bereits hellorange.

$(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CNS}$ in Acetonitril bei 25° .

v	50	100	200
μ	0.56	0.77	1.06

Aber auch die farblosen Lösungen der Monoanisyl- und Triphenylverbindung streben langsam, rascher beim Erhitzen, ähnlichen Leitfähigkeitswerten zu³⁹⁾, ohne dabei farbig zu werden.

Durch Bestrahlung ist hier keine schnellere Einstellung zu erreichen, da diese Rhodanide, wie die meisten übrigen Rhodan-Verbindungen, sich unter dem Einfluß des Ultravioletts verändern unter Bildung gelblicher, schmieriger Zersetzungs- und Polymerisations-Produkte des Rhodans⁴⁰⁾.

Ein merkliches Leitvermögen zeigt Triphenyl-methylrhodanid auch in Nitro-benzol, doch mußte, um konstanten Endwert zu erhalten, auch hier einige Stunden im geschlossenen Gefäß erhitzt werden. Bei $v = 50$ wird $\mu = 0.23$ gefunden.

Sehr viel höheres Leitvermögen und viel schneller ablaufende Zeitphänomene zeigen alle diese Lösungen nach Zufügen von HgCy_2 oder $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, die als anionische Komplexbildner wirken. Die Eigenleitfähigkeit der benutzten Quecksilbersalze ist sehr gering, sie wurde jeweils bestimmt und wird unten angegeben:

Molekulares Leitvermögen in Alkohol bei 25° , $v = 100$ l.

Stoff	μ	μ ohne Hg-Salz		
HgCy_2	0.09	—		
$\text{Hg}(\text{CNS})_2$	0.14	—		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CNS} + 1 \text{ Mol. HgCy}_2$	10.56	4.84	farblos	Zeitphänomen
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CNS} + 1 \text{ Mol. Hg}(\text{CNS})_2$	31.07	4.84	farblos	Innerh. $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 25° konstant
$(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CNS} + 1 \text{ Mol. HgCy}_2$	10.60	4.58	schwach ¹⁾ rötlich	Kein Zeitphänom.
$(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CNS} + 1 \text{ Mol. Hg}(\text{CNS})_2$	31.07	4.58	schwach ¹⁾ rötlich	Kein Zeitphänom.

In Aceton erhält man analog beim Dianisylrhodanid $v = 50$, gesättigt mit Mercurirhodanid: $\mu = 36.77$, während die Lösung orangefarbig erscheint. Die erhebliche Leitfähigkeit der gesättigten Mercurirhodanid-Lösung ist abgezogen.

³⁹⁾ Die Zahlen B. 58, 2440 [1925] sind zu korrigieren: es ist dort durch ein Versehen überall ein 10-mal zu hoher Wert angegeben.

⁴⁰⁾ Genau so verhalten sich nach unveröffentlichten Untersuchungen des einen von uns (Lifschitz) z. B. auch KCNS , aq. sowie die Rhodanatokomplexe des 3-wertigen Co und Cr.

In Acetonitril gibt Dianisylrhodanid + 1 Mol. Hg(CNS)₂ bei $v = 100$ ein $\mu = 29.84$ (gegen $\mu = 0.77$ bei der Hg-freien Lösung), die Farbe ist dabei von gelb zu einem bichromat-ähnlichen Ton vertieft. Die molare Leitfähigkeit des Hg(CNS)₂ bei $v = 100$ betrug 0.6—0.7.

In Nitro-benzol geben Dianisyl-phenyl-methylrhodanid-Lösungen bei $v = 250$ mit 1 Mol. HgCy₂: $\mu = 2.4$ (Lösung orange), gesättigt mit Hg(CNS)₂ sogar $\mu = 6.67$ (bichromatrot). Die Leitfähigkeit einer gesättigten Hg(CNS)₂-Lösung = $9 \cdot 10^{-7}$ ist beim letzteren Wert abgezogen, das μ einer HgCy₂-Lösung $v = 250$ beträgt ± 0.02 .

Die molare Leitfähigkeit der Hg-freien Rhodanid-Lösung ist jedenfalls viel kleiner als 1; auch diese Lösung ist schwach farbig.

Beim Vergleich mit den in Tabelle I und II gegebenen Werten von Normal-Elektrolyten erkennt man, daß hier Leitfähigkeiten erreicht werden, die denen der besten Elektrolyte gleichkommen. Es ist kaum nötig zu betonen, daß von einem Parallelismus von Farbe und Leitvermögen keine Rede ist.

Zu dem Carboniumsalzen die keine Halochromie-Farbe zeigen, gehört auch das von M. Gomberg⁴¹⁾ hergestellte Triphenyl-methylchromat, dessen Lösungen von denen irgendeines Alkalichromats der Farbe nach kaum zu unterscheiden sind. Leider ist die Verbindung selbst in Acetonitril viel zu zersetzlich. Bei raschem Arbeiten läßt sich immerhin zeigen, daß eine 0.005-molare Lösung in diesem Medium bei 25° eine molekulare Leitfähigkeit > 0.90 besitzt. Die Lösung trübt sich aber rasch, während gleichzeitig das Leitvermögen abnimmt.

Endlich haben wir in denselben Medien noch, als typische farbige Carboniumsalze, die Perchlorate eingehend untersucht. Die gefundenen Daten geben folgende Tabellen:

Molekulares Leitvermögen in Alkohol bei 25°.

v	50	100	200	400	800	Farbe d. Lösung
Trianisyl-carboniumperchlorat	—	—	50.82	53.64	56.16	gelborange
Dianisyl-phenyl-carboniumperchlorat	43.77	46.78	52.40	55.28	55.92	farblos
Anisyl-diphenyl-carboniumperchlorat	43.02	46.89	51.50	57.36	63.44	farblos
Tetraäthyl-ammoniumjodid	—	28.87	34.08	38.9	43.18	—

Bemerkenswert ist der geringe Unterschied im Leitvermögen der gelben Trianisyl-carboniumsalz-Lösung und der farblosen Mono- und Dianisylverbindung. Daß alle Perchlorate relativ hohe μ -Werte, im Vergleich mit dem Tetraäthyl-ammoniumsalz geben, liegt zum Teil darin begründet, daß die Perchlorate wohl überhaupt besser leitende Lösungen liefern als die Jodide. Inwiefern hier überdies mit einer teilweisen Alkoholyse zu Carbinol und Perchlorsäure zu rechnen ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Man darf aber die Empfindlichkeit der Perchlorate gegen Alkohol um so weniger überschätzen, als sie ja selbst durch Wasser nicht unter allen Umständen zersetzt werden. Die Perchlorate werden bekanntlich aus den Carbinol-Lösungen mittels 70-proz. oder verdünnterer, wäßriger Perchlorsäure erhalten. Das relativ noch am leichtesten hydrolysierbare Triphenyl-methylperchlorat bildet ein stabiles Hydrat⁴²⁾, das keineswegs in Perchlorsäure

⁴¹⁾ B. 35, 2402 [1902].

^{41a)} Wohl infolge einer Spur Verunreinigung, eine „Carbonium-Farbe“ liegt nicht vor.

⁴²⁾ B. 42, 4858 [1909].

und Carbinol zerfällt⁴³⁾. Die absolut-alkoholischen Lösungen können daher sehr wohl erhebliche Mengen von farblosem oder schwach farbigem Perchlorat enthalten. Bestimmungen der p_H in diesen Lösungen werden hier endgültigen Aufschluß geben können.

Noch viel weniger, wenn überhaupt, ist an einen Zerfall in Carbinol und Perchlorsäure bei den Aceton-Lösungen zu denken, von denen wir zwei genauer durchgemessen haben.

Molekulare Leitfähigkeiten in Aceton bei 25°.

v	50	110	100	200	256	400	512	800	1024
Tetraäthyl-ammoniumjodid	—	115.0	—	—	136.1	—	152.1	—	167.5
Anisyl-diphenyl-carboniumperchlorat ..	92.7 ⁴⁴⁾	—	108.7 ⁴⁵⁾	122.8	—	136.0	—	145.6	—
Trianisyl-carboniumperchlorat ⁴⁶⁾	100.0	—	112.5	126.9	—	139.0	—	148.2	—

P. Walden (Solv.) hat Messungen der Monoanisylverbindung in Aceton bei 18° mitgeteilt, die mit den obigen Daten recht gut harmonisieren; er findet z. B.:

bei t = 18° v.	46.08	92.16	148.5	276.5	506.9	usw.
μ.	84.8	99.5	110.5	121.6	132.1	„

Das Leitvermögen unserer Carboniumsalze und sein Anstieg mit der Verdünnung ist durchaus vergleichbar mit dem eines binären Elektrolyten, wie Tetraäthyl-ammoniumjodid, und zwar, wie zu erwarten, geringer als dasjenige des Ammoniumsalzes. Denn nach Walden, Ulich und Busch⁴⁷⁾ leitet zwar Tetraäthyl-ammoniumperchlorat noch erheblich besser als das Jodid, bei schweren Kationen aber, z. B. bereits beim Diphenyl-guanidiniumperchlorat, ist das Leitvermögen bei den hier betrachteten Konzentrationen nur wenig höher als dasjenige des Tetraäthyl-ammoniumjodids.

Während nun mit der Verdünnung die Farbe verschwindet, jedenfalls anomal abnimmt, steigt das Leitvermögen ganz normal an, farbige und farblose Carboniumsalz-Lösungen gleicher Konzentration zeigen ganz ähnliches Leitvermögen. Das ist nur dann möglich, wenn die Triaryl-methyl-Ionen, hier $[Ar_3C --- (CH_3)_2CO]$ farblos oder höchstens sehr schwach farbig sind, und die bei höherer Temperatur entstehenden, intensiv farbigen Ionen höher komplex oder aber chinoid — bzw. *meri*-chinoid — gebaut sind⁴⁸⁾.

Ganz dasselbe Bild liefern Messungen in Acetonitril bei 25°; wir finden für Trianisyl-carboniumperchlorat:

v.	50	100	200	400	800
μ.	120.1	129.0	135.8	141.2	144.6 ⁴⁹⁾ ,

⁴³⁾ Dieses Hydrat ist, wie seine im Vergleich mit dem wasser-freien Salz viel hellere Farbe lehrt, wohl zweifellos: $[(C_6H_5)_3C \dots H_2O]ClO_4$. Wie stabil derartige Hydrate sein können, lehrt das Beispiel der Verbindung $[(C_6H_5)_3C \dots H_2O]Cl$ vom Schmp. 174° (B. 58, 882 [1925]), die sich aus Essigester umkrystallisieren läßt. Auch das Auftreten von Farbe beim Erhitzen alkohol. Perchlorat-Lösungen verdient in diesem Zusammenhang Beachtung. ⁴⁴⁾ Gelbe Lösung. ⁴⁵⁾ farblos.

⁴⁶⁾ Stärkere Lösungen orange, verdünntere gelb.

⁴⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 123, 452 [1926].

⁴⁸⁾ Hr. Walden (Solv.) hat auch Temperatur-Koeffizienten des Leitvermögens in Aceton bestimmt. Er kommt auf Grund seiner Beobachtungen zu genau denselben, nur noch entschiedener ausgesprochenen Schlüssen.

⁴⁹⁾ Walden (l. c.) hat in diesem Medium die Anisyl-diphenyl- und die Triphenylverbindung gemessen; seine Zahlen sind ganz ähnlich: Auch hier schließt er auf Farblosigkeit oder Schwachfarbigkeit der „Carbonium-Ionen“.

und ganz ähnlich verhalten sich die übrigen Perchlorate, die deshalb nicht genauer durchgemessen wurden. Zum Vergleich sei erwähnt, daß für Tetraäthyl-ammoniumjodid gefunden wird:

bei 25° und v....	40	80	160
μ....	130.3	135.7	141.0

Das bei den Aceton-Lösungen Bemerkte gilt mehr oder weniger auch hier, nur sind die Acetonitril-Lösungen stärker gefärbt.

Ausführlichere Messungen haben wir in Nitro-benzol ausgeführt; wir erhielten folgende Daten:

Molekulares Leitvermögen in Nitro-benzol bei 25°.

v	50	100	200	400	800	1600
Trianisyl-carboniumperchlorat	23.15	24.96	27.1	27.7	—	—
Triphenyl-carboniumperchlorat	21.9	23.2	23.9	—	—	—
Tetraäthyl-ammoniumjodid.....	—	28.0	30.5	32.2	33.5	34.1
„ (Walden)	—	28.5	31.4	33.5	32.6	35.9

Die Lösungen in Aceton sind die hellsten und am wenigsten extingierenden, diejenigen in Acetonitril und Nitro-benzol vergleichsweise wesentlich intensiver absorbierend. Um einen besseren Vergleich der Leitfähigkeits- und Molargewichts-Daten zu ermöglichen, haben wir auch den Temperatur-Koeffizienten des Leitvermögens in Nitro-benzol zwischen 5° und 150° bestimmt.

Das Leitvermögen wurde bei folgenden Temperaturen ermittelt:

Molekulares Leitvermögen bei v = 100 l und

t°	5	15	25	50	75	100	125	150	25
Trianisyl-carboniumperchlorat	16.9	20.8	24.9	35.1	47.0	57.2	68.2	78.9	24.7
Tetraäthyl-ammoniumjodid.....	19.3	23.5	28.0	38.3	50.6	61.2	71.3	80.7	27.7

Die Leitfähigkeits-Zunahme beider Elektrolyte läuft völlig parallel, beim Zurückgehen auf 25° wird der ursprüngliche Wert wieder erreicht. Der Temperatur-Koeffizient berechnet nach:

$$\alpha = \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\frac{\mu_{t_2} + \mu_{t_1}}{2} (t_2 - t_1)}$$

ergibt sich also, in Prozenten ausgedrückt, zu:

Intervall	5—15°	15—25°	25—50°	50—75°	75—100°	100—125°	125—150°
Carboniumsalz ..	2.07	1.80	1.35	1.05	0.84	0.69	0.58 %
Ammoniumsalz ..	1.94	1.77	1.23	1.10	0.76	0.61	0.48 %

Die Temperatur-Koeffizienten beider Elektrolyte sind also von ganz ähnlicher Größe — wenn auch beim Carboniumsalz meist etwas größer. Vor allen Dingen aber sinken die Temperatur-Koeffizienten bei beiden Salzen in völlig gleicher Weise, kontinuierlich mit steigender Temperatur, ab. Während die Farbe der Carboniumsalz-Lösung von orange- zu dunkelrot vertieft wird und bedeutend an Intensität gewinnt, bleibt der Temperatur-Koeffizient ganz normal; nicht das Leitvermögen, sondern lediglich die Molekulargröße steigt anomal. Die Farbe hat keinen Einfluß auf das Leitvermögen, auch in den schwächst farbigen Lösungen, die auch nur schwachfarbige Ionen enthalten können, liegt ein starker, normaler Elektrolyt vor.

besonders leicht beobachtbar bei Mercurirhodanid in Aceton, wie auch wir bei-läufig konstatierten. Sie sind ganz ähnlich wie bei wäßrigen Lösungen von Co- und Cr-Komplexen als langsame Einlagerung von Lösungsmitteln zu deuten. Mit zunehmender Methoxylierung (Basizität) und zunehmender Säure-Stärke sollten Hydrolyse und Solvolyse abnehmen. Das Leitvermögen ist aber von ersterem Faktor kaum abhängig und steigt mit letzterem. Auch die Verstärkung bzw. das Auftreten der Farbe beim Erhitzen steht mit der Annahme von Solvolysen nicht in Einklang. Man kann nur annehmen, daß mit steigender Temperatur Assoziation im Sinne der oben gegebenen Gleichung eintritt. Endlich sei daran erinnert, daß auch die farblosen Pyridin-Lösungen von Triphenyl-methylhalogeniden nur nach den von dem einen von uns bereits 1917 vorgeschlagenen Formulierungen $[\text{Ar}_3\text{C}\text{---}\text{Py}]\text{X}$ aufgefaßt werden können⁵¹⁾.

IV. Folgerungen, Theoretisches.

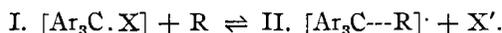
Die mitgeteilten Beobachtungen sind keineswegs so erschöpfend und abschließend, daß weitere Ergänzung und Verfolgung unnötig erscheinen könnten. Sie stützen indes sämtlich eine ebenso einfache wie hypothesenfreie Auffassung der sog. „Carbonium-Halochromie“, die hier kurz entwickelt werden soll.

Wir gehen dabei von den folgenden, experimentell festgestellten Tatsachen aus: 1. Es bestehen farblose bzw. schwach farbige Triaryl-methyl-Salze, deren ebenfalls farblose bzw. schwach farbige Lösungen elektrolytisch leiten. 2. Die Messung lehrt, daß die farblosen Lösungen der Triaryl-methan-Derivate monomolare bzw. dissoziierte Stoffe enthalten. 3. Die einfachen benzoiden Triaryl-methyl-Ionen $[\text{Ar}_3\text{C}\text{---}\text{R}]$ sind danach normalerweise farblos oder schwach farbig. 4. Die intensiv farbigen Carboniumsalz-Lösungen enthalten assoziierte bzw. höher komplexe Salze bzw. Ionen. Die Molekülgröße steigt merklich parallel der Farbenintensität. Die farblosen und die farbigen Triaryl-methyl-Salze sind also im allgemeinen nicht miteinander isomer. Die aus spektroskopischen Beobachtungen gezogenen Folgerungen werden direkt bestätigt. 5. Farbe und Leitvermögen sind voneinander unabhängig.

Die Triphenyl-methan-Derivate zerfallen danach zunächst in zwei Klassen von Verbindungen $\text{Ar}_3\text{C}\cdot\text{X}$. In den Verbindungen der ersten Klasse ist die C-X-Bindung, soweit nachweisbar, homöopolar. Diese Stoffe sind Nicht-Elektrolyte, liefern zumindest keine Triaryl-methyl-Ionen; hierher gehören neben Tetraphenyl-methan, Triphenyl-äthan usw. die Cyanide, Azide, Sulfonsäuren usw. Ob auch in letzteren noch die C-X-Bindung unpolar ist, oder nur — etwa im Sinne F. Ephraims — eine besondere Feldkraft die Gruppen X in erster Sphäre festhält, mag vorerst dahingestellt bleiben. Im ersteren Falle würde die Wirkung des Lichtes auf diese Stoffe in der Umwandlung einer unpolaren in eine polare Bindung bestehen, im letzteren eine Aufhebung der Feldkraft bedeuten. Die Entscheidung kann nur photochemischexperimentell versucht werden.

⁵¹⁾ I. Lifschitz und H. Lourié, Ztschr. wiss. Photogr. **16**, 289 [1917]; daselbst habe ich auch die sauren Sulfate und SnCl_4 -Verbindungen als $[\text{Ar}_3\text{C}\dots\text{H}_2\text{SO}_4]\text{SO}_4\text{H}$ bzw. $[\text{Ar}_3\text{C}\dots\text{SnCl}_4]\text{X}$ formuliert. Der Vorwurf des Hrn. Dilthey, l. c., ich hätte übersehen, daß diese Stoffe Komplexe seien, ist also unberechtigt.

In den Verbindungen der zweiten Klasse ist jedenfalls die Bindung C-X heteropolar, d. h. sie kann ionogen werden. Das wird nach den erprobten Anschauungen A. Werners nur geschehen, wenn Einlagerung von Lösungsmittel- oder sonstigen Molekülen erfolgt:



Ob eine Einlagerung erfolgt und bis zu welchem Grade, hängt von R (also z. B. vom Medium) und der Haftfestigkeit der Gruppe X in erster Sphäre ab. Molekülverbindungen von Triphenyl-methan-Derivaten mit Lösungsmittel- und anderen Neutralkmolekülen sind übrigens in erheblicher Zahl bekannt, ihre Bildung in Lösung hat auch A. Hantzsch als sehr wahrscheinlich anerkennen müssen⁵²⁾.

Die so entstandenen Elektrolyte II werden natürlich nicht optisch identisch mit den Ausgangsstoffen I sein, der spektrale Unterschied wird aber meist erst im Ultraviolett fühlbar werden. Die Elektrolyte II können übrigens farblos oder farbig sein, je nach der Natur der Liganden R. Stark deformierbare Moleküle R werden langwelligere Absorption veranlassen. Demgemäß sind z. B. die besprochenen farblosen Rhodanide in Phenol mit mehr oder weniger intensiv gelber bis orange Farbe, in Alkohol und Aceton aber farblos löslich.

Ausgesprochene Farbe kann aber weiter auftreten durch strukturelle Veränderung des Kations, die z. B. in Umlagerung zur chinoiden Form, also Verbindungen X, bestehen kann. Diarylchinole absorbieren im sichtbaren Teil des Spektrums selektiv, wenn auch nicht farbstoff-ähnlich⁵³⁾. Endlich kann überdies als eingelagerter Ligand R ein zweites Molekül des Elektrolyten

X. $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \right]$ selbst fungieren, dann erhalten wir *meri*-chinoiden Ionen IX, von ausgeprägt farbstoff-artiger Absorption. Derartige Autokomplexbildung wird vor allem dann eintreten, wenn genügende Konzentration herrscht, X starkes Ionisations-Bestreben, das Medium geringe Einlagerungs-Tendenz, also u. a. bei erhöhter Temperatur, besitzt. Im übrigen wird offenbar die Natur der Aryle eine Rolle spielen.

Wir glauben nicht, daß zurzeit Beobachtungen vorliegen, die sich dieser äußerst einfachen Anschauung nicht fügen. Wohl aber liefern die obigen Untersuchungen durchweg Belege für ihre Richtigkeit. Der Nachweis der Assoziation durch Molekulargewichts-Bestimmung, die Existenz farbloser Elektrolyt-Lösungen⁵⁴⁾, der mangelnde Parallelismus zwischen Leitvermögen und Farbe bzw. Farbintensität usw. sind ebensoviele Bestätigungen unserer Auffassung. Die grundlegende spektroskopische Beobachtung, daß Carbo-niumsalze, Triphenyl-methan-Farbstoffe, Keton-Halochrome, *meri*-chinoiden und Amino-azofarbstoffe, Chinhydrone täuschend ähnlichen Spektralcharakter besitzen, folgt direkt, wie früher dargelegt⁵⁶⁾, aus unserer Auffassung; in allen diesen intensiv farbigen Stoffen haben wir durch intramolare oder intermolare Nebervalenz-Beanspruchung entwickelte Chinon-Chromophore⁵⁵⁾.

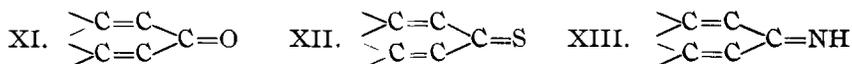
⁵²⁾ B. 54, 2633 [1921].

⁵³⁾ s. hierzu die Angaben bei Lifschitz, Spektroskopie und Colorimetrie (Bredigs Handbuch, Bd. V, Leipzig 1927).

⁵⁴⁾ Deren erste allerdings schon von K. H. Meyer und A. Hantzsch beobachtet war.

⁵⁵⁾ Wesentlich ähnliche Prinzipien hat E. König, wenn auch in anderer und, wie uns scheint, weniger einfacher Form zur Darstellung der Verhältnisse benutzt; zu der Auffassung der Farbstoffe als „intramolare Chinhydrone“ gelangt neuerdings auch E. Weitz, B. 59, 432 [1926].

Die entsprechenden Formulierungen und ihre Begründung sind vor kurzem zusammenfassend gegeben worden⁵⁶⁾, so daß hier nur auf die frühere Darstellung verwiesen werden kann. Da der Chromophor des Chinons aber, zufolge früherer Untersuchung, wesentlich in dem System gekreuzt konjugierter Doppelbindungen XI liegt, da ferner die analogen Gruppierungen XII, XIII usw. sich analog verhalten, ist eine Ausdehnung dieser Auffassung



auf die verschiedensten Farbstoffklassen möglich⁵⁷⁾.

Die vorstehend dargelegte und experimentell weiter bestätigte Auffassung der tieffarbigem Carboniumsalze ist von W. Dilthey⁵⁸⁾, der eine „neue Chromophor-Theorie“ aufzustellen versucht hat, ebenso entschieden wie zu Unrecht angegriffen worden. Zu den Ausführungen von Hrn. Dilthey sei zunächst bemerkt, daß der eine von uns bereits vor längerer Zeit (1917) die halochromen Stoffe als Salze, und zwar vollkommen richtig als Einlagerungsverbindungen $[\text{Ar}_3\text{C}\cdots\text{R}]\text{X}$, formuliert hat. Weitere spektroskopische Untersuchungen führten dazu, dem Kation eine chinoide bzw. merichinoide Formel zu erteilen, wodurch aber offenbar der Salzcharakter nicht im mindesten berührt wird.

Eine Formulierung der Halochromen und Farbstoffe nach Dilthey oder Fierz-Köchlin als $[\text{Ar}_3\text{C}]\text{X}$ bzw. $[(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}]\text{X}$ bedeutet aber entweder Verzicht auf jede Erklärung ihres Spektrums oder führt zu unhaltbaren Hypothesen. Zu diesen gehören die von Dilthey angenommenen „koordinativen Lücken“ am Methan-Kohlenstoff und dessen Ungesättigkeit in den farbigen Carboniumsalzen.

An diesem Kohlenstoffatom liegt, entgegen den Auffassungen Diltheys, durchaus keine chemische Lücke vor, es betätigt ganz normal alle vier Hauptvalenzen⁵⁹⁾. Daß eine derselben ionogen ist, bedeutet ebensowenig Ungesättigkeit wie bei jeder anderen heteropolaren Bindung. Koordinative Lücken bilden sich keinesfalls spontan, es ist dies lediglich eine von Hrn. Dilthey ad hoc gemachte Hypothese. Ein Ligand oder in erster Sphäre gebundener Rest verläßt dieselbe ausschließlich dann, wenn er durch andere Moleküle verdrängt wird, also infolge von Einlagerung von Lösungsmitteln bzw. Lösungsgenossen oder von Autokomplexbildung. Es ist auch völlig unverständlich, warum eine wirkliche koordinative Lücke, die sich so stark nach außen kundgibt, in keiner Weise ausgefüllt werden und dauernd bestehen bleiben sollte.

⁵⁶⁾ l. c. Kurzer Abriß der Spektroskopie.

⁵⁷⁾ Der öfters wiederkehrende Einwand gegen die Konjugationsformeln, daß in ihnen einem Benzolkern ein besonderer, chinoider Charakter zukommt, ist nicht stichhaltig. Solange alle Kerne gleich substituiert sind, ist kein bestimmter, sondern jeweils einer chinoid. Sind sie sehr ungleich, dann wird ganz sicher derjenige chinoid werden, den sein Aufbau am ehesten dazu befähigt. Ein Beweis hierfür ist wahrscheinlich deshalb möglich, weil die Absorption mehrkerniger Chinone charakteristischen Regeln folgt.

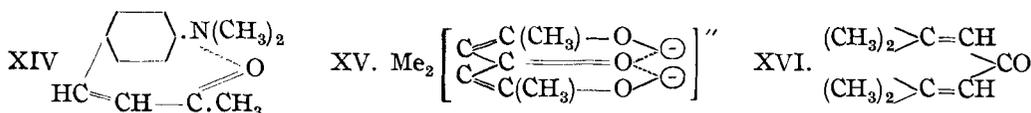
⁵⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 273 [1925].

⁵⁹⁾ Die vierte Valenz des Methan-Kohlenstoffs im Triphenyl-methan ist überhaupt nicht schwach, sondern hat Neigung ionogen zu werden, bzw. entspricht vielfach einer heteropolaren Bindung. Wenn sie gelegentlich nicht betätigt wird (freie Radikale), so darf daraus nicht gefolgert werden, daß sie schwach ist. Kohlenstoff kann, wie andere Elemente in mehr als einer Valenzstufe auftreten.

Ganz abgesehen hiervon aber ist der „Carbonium-Kohlenstoff“ an sich auch ganz außerstande, Absorption zu veranlassen. Von seinen vier Valenz-Elektronen sind drei fest in homöopolaren Bindungen eingebaut und veranlassen als Bindungs-Elektronen keine langwelligere Absorption, wie u. a. Triphenyl-methan und Tetraphenyl-methan mit ihren modifizierten Benzol-Spektren lehren. Das vierte Elektron ist mit dem Anion abgetrennt. Es verbleiben nur die beiden fest gebundenen Elektronen des Edelgas-Kerns, die hier völlig außer Betracht fallen. Das Methan-Kohlenstoffatom besitzt also überhaupt keine beweglichen Elektronen, deren Schwingungen, bzw. Sprünge, im sichtbaren Spektralgebiet wirksam sein könnten.

Es hat danach wenig Sinn zu diskutieren, ob Verbindungen $[\text{Ar}_3\text{C}]^+\text{X}'$ existieren oder gar welche Farbe ihnen zukommen würde. Triaryl-methane der Formel $\text{Ar}_3\text{C}\cdot\text{X}$, sind, sofern keine Chromophore im Aryl oder X sitzen, farblos; koordinative Lücken treten nirgends auf, und wenn sie auftreten würden, könnte der Methan-Kohlenstoff auch nicht durch Absorption davon Kunde geben⁶⁰⁾. Ganz anders liegt die Sache bei den freien Radikalen, bei denen der Kohlenstoff ein freies Valenz-Elektron übrig hat, und den Ionen $[\text{Ar}_3\text{C}^-\text{R}]'$, in denen er zwangsläufig deren zwei besitzt. Beide Stoffklassen zeigen denn auch bekanntlich weitgehend von denen der Carboniumsalze verschiedene Spektre⁶¹⁾.

Hingewiesen werde auch an dieser Stelle darauf, daß für das Auftreten farbstoff-ähnlicher Absorption, sei es auch an der Grenze des sichtbaren Spektrums, aromatischer Charakter unnötig ist. Man kann schrittweise alle drei Benzolkerne der Triphenyl-methan-Farbstoffe und alle aromatischen Gruppen der Keton-Halochromen durch aliphatische Gruppen ersetzen, ohne das Farbstoff-Band, ja selbst die Farbstoff-Funktion einerseits, die Keton-Halochromie andererseits zu vernichten. So geben die Succinyl-phthaleine und -fluoresceine den Triphenyl-methan-Analogen weder an Farbe noch Fluoreszenz nach, so ist noch das Dimethylamino-benzalacetone (XIV) ein echter — wenn auch technisch wenig brauchbarer — Farbstoff, über dessen Darstellung und Formen weiter unten berichtet wird. Und endlich liegt, wie schon Willstätter und Pummerer beobachteten, ein Farbstoff in dem intensiv gelben Dienol XV vor, das Baly, Collie und Watson optisch untersuchten. Ihm entsprechen als Keton-Halochrome die Additionsverbindungen des Phorons XVI, die bereits vor längerer Zeit durch den einen von uns optisch untersucht wurden⁶²⁾. Auch bei diesem Stoffe sind übrigens nicht alle Molekülverbindungen farblos, mit Phenolen und ähnlichen Stoffen liefert auch Phoron farbige Molekülverbindungen.



⁶⁰⁾ Auf die Ausführungen Diltheys über die Farbstoff-Konstitution und die Farbstoff-Spektre ist nach Obigem kein Eingehen nötig.

⁶¹⁾ Über allfällige chinoide Konstitution dieser Stoffe soll damit natürlich nichts ausgesagt werden.

⁶²⁾ Ganz dieselben Kurvenbilder erhielt viel später G. Scheibe mittels quantitativer Messung und entdeckte dabei den Antagonismus der Phoron-Banden von neuem, ein Beweis, daß die „qualitative“ Hartley-Baly-Methode vollauf zuverlässige Ergebnisse lieferte.

V. Präparatives.

Alkohol: Wurde 24 Stdn. im geschlossenen Kupferkessel mit ungelöschtem Kalk auf 100° erhitzt, abdestilliert, nochmals 24 Stdn. mit Kalk unter Rückfluß gekocht und fraktioniert. Siedepunkt des reinen Alkohols 78.50° (korr.) unter 765 mm Druck. Leitvermögen $2.2-2.6 \times 10^{-7}$.

Aceton: Aus der Bisulfid-Verbindung freigemacht, wurde 8 Tage über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und mehrfach fraktioniert. Die benutzte Fraktion ging innerhalb 0.2° konstant über. Leitvermögen $2.4-2.7 \times 10^{-7}$.

Acetonitril (Kahlbaum): Wurde durch mehrfaches Destillieren über P₂O₅ gereinigt. Das Leitvermögen der benutzten Mittelfraktion lag zwischen 4 und 5×10^{-7} .

Nitro-benzol: Wurde zunächst unter vermindertem Druck destilliert. Die bei 93-95° und 16 mm übergelende Fraktion wurde durch Ausfrieren weiter gereinigt. Leitvermögen $0.7-1.4 \times 10^{-7}$.

Chloroform: Das Handelsprodukt wurde wiederholt mit konz. H₂SO₄ ausgeschüttelt, mit verd. Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert. Die benutzte Fraktion wurde über geglühter Pottasche aufbewahrt.

Tetraäthyl-ammoniumjodid: Reines Triäthylamin (1 Mol.) und Äthyljodid (1 Mol.) werden im zugeschmolzenen Rohr 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus absol. Alkohol umkrystallisiert⁶³). Die Titration nach Volhard ergab: 49.2% J (ber. 49.4%).

Tri-*p*-anisyl-methan: Das nach v. Baeyer und Villiger⁶⁴) mit ca. 50% der theoretischen Ausbeute erhaltene Präparat vom Schmp. 45-47° löste sich in konz. Schwefelsäure noch rot auf. Zur weiteren Reinigung ließ man die Lösung in wenig Eisessig im Dunkeln in offener Schale stehen, wobei das Methan als asbest-ähnliche Masse auskrystallisierte. Diese Operation wurde solange wiederholt, bis eine ätherische Lösung des Methans mit starker Salzsäure keine Gelbfärbung mehr zeigte. Schmp. 49°. Auch dieses Methan gibt aber mit reiner Schwefelsäure (frei von HNO₃ und HNO₂) noch Rotfärbung. Es muß dahingestellt bleiben, ob auch das reinste Methan diese Färbung geben kann. Trianisyl-methan ist übrigens, besonders im Lichte, sehr stark oxydabel. Die farblose Äther-Lösung färbt sich beim Stehen im Licht und an der Luft nach einiger Zeit beim Schütteln mit Salzsäure gelb. Vor der Quecksilber-Lampe tritt beim Schütteln der Äther-Lösung mit Luft und Salzsäure rasch Gelbfärbung auf, im Dunkeln war in gleicher Zeit keine Farbe zu erzielen.

Tri-*p*-anisyl-carbinol: Wurde nach denselben Autoren⁶⁵) bereitet. Es ist notwendig, das verwendete PbO₂ (ausgesiebtes Handelsprodukt) zu analysieren und richtig zu dosieren.

Zur Analyse wurde die Methode von Diehl und Topf⁶⁶) etwas abgeändert: 0.5 g PbO₂, 1.2 g KJ und 10 g Natriumacetat wurden gemengt und mit 30 ccm 10-proz. Essigsäure auf etwa 30° erwärmt. Das freigemachte Jod wird mittels Thio-sulfats sofort weggenommen. Bei diesem Verfahren löst sich das Peroxyd genügend rasch und glatt auf, das Bleijodid fällt nicht störend aus. Die Resultate sind gut reproduzierbar und stimmend.

Die besten Ausbeuten an Carbinol vom Schmp. 82° (gereinigt über das Pikrat) wurden erhalten bei nicht zu kurzem Kochen von 1 Mol. des Methans unter portionsweisem Zufügen von im ganzen $\frac{4}{3}-\frac{3}{2}$ Mol. PbO₂. Als Nebenprodukt entsteht *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon.

⁶³) Hofmann, A. 78, 256 [1851].

⁶⁴) B. 35, 1197 [1902].

⁶⁵) I. c. S. 1198.

⁶⁶) Ztschr. analyt. Chem. 26, 296 [1887].

Di-*p*-anisyl-phenyl-methan: Wurde im wesentlichen in bekannter Weise⁶⁷⁾ bereitet. Das auf Eis gegossene Reaktionsprodukt wird aber besser in Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung wird dann mit Natronlauge ausgeschüttelt und über Pottasche getrocknet, worauf der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wird. Das Destillat ist nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein. Schmp. 99—100°.

Di-*p*-anisyl-phenyl-carbinol: Man löst 15,2 g des Methans (1 Mol.) in 300 ccm Eisessig, erhitzt zum Sieden, fügt 1³/₄ Mol. PbO₂ (26 g 72-proz. PbO₂) in Anteilen hinzu und kocht einige Zeit weiter. Dann gießt man in Wasser, extrahiert mit Äther, schüttelt die Äther-Lösung mit NaOH aus und trocknet schließlich mittels geglühter Pottasche. Die konz. Lösung kann direkt auf Perchlorat verarbeitet werden.

p-Anisyl-diphenyl-carbinol: Dargestellt aus Anissäuremethyl-ester⁶⁸⁾ und Phenyl-magnesiumbromid⁶⁹⁾. Die mit geglühter Pottasche getrocknete ätherische Lösung wird abdestilliert, der Rückstand kann in anhydrid-haltigem Eisessig gelöst und direkt auf Perchlorat verarbeitet werden.

Tri-*p*-anisyl-methylperchlorat: Nach K. A. Hofmann⁷⁰⁾, karminrote Krystalle aus Aceton, Schmp. 193°.

Di-*p*-anisyl-phenyl-methylperchlorat: Die konz. ätherische Lösung des Carbinols (s. oben) wird mit etwas Acetanhydrid und dann mit 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Es bildet sich ein rotes Öl, das rasch erstarrt. Abgesaugt und mit absol. Äther nachgewaschen, zeigt das Präparat einen Schmp. von 210°. Gomberg und Cone⁷¹⁾, die das Perchlorat etwas anders darstellten, geben als Schmp. 113—114° an, was vermutlich auf einem Druckfehler beruht. Denn die Analyse unseres Präparates (Hydrolyse und Titration) ergab 24.60% ClO₄ (ber. 24.72%), während alle sonstigen Eigenschaften des Perchlorats übereinstimmend gefunden werden.

p-Anisyl-diphenyl-methylperchlorat: Aus der anhydrid-haltigen Eisessig-Lösung des Carbinols und Perchlorsäure; über P₂O₅ und KOH im Vakuum getrocknet, Schmp. 191°. Umkrystallisierbar aus anhydrid-haltigem Eisessig. Analyse: Gef. 26.68% ClO₄ (ber. 26.71%).

Triphenyl-methylperchlorat: Wurde nach dem etwas abgeänderten Verfahren von Hofmann und Kirmreuther⁷²⁾ hergestellt. Eine starke

⁶⁷⁾ B. 35, 3253 [1902].

⁶⁸⁾ Anissäure wurde aus Anisöl mittels Chromsäure-Oxydation erhalten, vergl. A. 141, 246 [1867]. Man bringt am besten die gesante, zu verarbeitende Anisöl-Menge in das Chromsäure-Gemisch ein und mäßigt die Reaktion durch Kühlen mit Wasser. Bei zu langsamer Reaktion entsteht hauptsächlich Anisaldehyd, bei zu stürmischer wird die Anissäure weiter oxydiert. Man erwärmt nach Ablauf der Hauptreaktion 1/2 Stde. auf dem Wasserbade, läßt etwas abkühlen und filtriert bald ab. Dann löst man in der eben nötigen Menge verd. warmen Ammoniaks, entfärbt mit Tierkohle und fällt die warme Lösung mittels Salzsäure aus. Eventuell krystallisiert man aus Alkohol um. Schmp. 184°. Verestert wird durch 4-stdg. Kochen in 15 g Säure, 125 ccm Methylalkohol und 10 g konz. H₂SO₄. Hiernach destilliert man die Hälfte des Alkohols ab und gießt in Wasser, wobei der feste Ester ausfällt, der mit sehr verd. Alkali gewaschen wird. Ausbeute 14 g. Aus Methylalkohol (unter Abkühlen in Eis) umkrystallisiert, zeigt er den Schmp. 49—49.5°.

⁶⁹⁾ B. 35, 3027 [1902].

⁷⁰⁾ B. 43, 185 [1910].

⁷¹⁾ A. 370, 192 [1909].

⁷²⁾ B. 43, 185 [1910].

Lösung des Carbinols in warmem Acetanhydrid wird mit einer Lösung von 70-proz. Perchlorsäure in demselben Medium (Vorsicht bei der Bereitung!) gemischt, wobei nach einiger Zeit eine reichliche Menge des Perchlorats ausfällt. Man saugt ab und befreit im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 und KOH von Essigsäure bzw. Anhydrid, oder wäscht mit absol. Äther. Braungelbe bis dunkelbraune Krystalle, Schmp. 150^0 . Die geschilderte Methode ist der von Gomberg und Cone⁷³⁾ angegebenen unserer Erfahrung nach vorzuziehen. Zwei Modifikationen, wie diese Forscher sie beobachteten, waren nicht zu isolieren.

Die Perchlorate lassen sich einerseits leicht zu den reinen Carbinolen hydrolysieren und liefern andererseits durch doppelte Umsetzung bequem die verschiedensten Triaryl-methan-Derivate. Da sie überdies in vorzüglicher Reinheit hergestellt und aufbewahrt werden können, dienen sie uns als Ausgangsmaterial für viele der im Folgenden beschriebenen Verbindungen.

Tri-*p*-anisyl-acetonitril⁷⁴⁾: Ausbeute theoretisch, Schmp. 128^0 .

Di-*p*-anisyl-phenyl-acetonitril: Aus Benzoylcyanid, Anisol und $AlCl_3$ ⁷⁵⁾. Ausbeute gut, Schmp. 95^0 . Das Benzoylcyanid⁷⁶⁾ wird am besten aus Petroläther (Sdp. $60-90^0$) umkrystallisiert, Schmp. $33-34^0$, Sdp. $95-96^0$ bei 16 mm.

p-Anisyl-diphenyl-acetonitril: Es gelang nicht, diesen Stoff nach der von Vorländer, v. d. Merwe und v. Bodecker⁷⁷⁾ angegebenen Methode zu gewinnen. Dagegen führte die Umsetzung des Methylchlorides mit Quecksilbercyanid (Methode von Fischer⁷⁸⁾) auch hier zum erwünschten Ziel: Eine Mischung von 1 Mol. Anisyl-diphenyl-methylchlorid und 2-3 Mol. Quecksilbercyanid wird im Paraffinbade auf 150^0 erhitzt. Das Gemisch färbt sich zuerst dunkelrot, dann schmutzigräu. Die abgekühlte Schmelze wird gepulvert, mit Benzol ausgekocht und die Benzol-Lösung mit Petroläther (Sdp. $60-90^0$) versetzt, der einen großen Teil der Verunreinigungen niederschlägt. Die filtrierte Lösung wird abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße, krystalline Masse von Schmp. $117-118^0$. Vorländer, v. d. Merwe und v. Bodecker geben 137^0 an; ihr Präparat gab mit konz. H_2SO_4 Violettfärbung, während unser Präparat höchstens lichtgelbe Farbe in diesem Medium zeigte.

Analyse unseres Stoffes: 17.44 mg Sbst., 0.667 ccm N (17^0 , 776 mm); — 17.27 mg Sbst., 0.651 ccm N (16^0 , 773 mm). Gef. N 4.59%, 4.53% ber. 4.68%, während die genannten Forscher 4.9 und 4.8% fanden. Das Molekulargewicht unserer Verbindung ist, wie früher gezeigt, normal. Die Angaben des Schrifttums sind danach zu berichtigen.

Tri-*p*-anisyl-methylrhodanid: Ließ sich nicht in reinem, krystallisiertem Zustande erhalten. Weder aus dem Carbinol und Rhodanwasserstoffsäure (analog der Bereitung des Cyanides, s. oben), noch durch Umsetzung des Chlorides mit Rhodankalium in Alkohol oder Schütteln des Perchlorates in Chloroform-Lösung mit gepulvertem Alkalirhodanid konnte ein krystallisierter Stoff gewonnen werden, obschon die Umsetzung sicher eingesetzt hatte. Als Endprodukt erhielten wir stets einen gelb bis orange gefärbten Sirup, der in alkoholischer Lösung starke Rhodanreaktion gab. Auf die Analyse wurde daher verzichtet.

⁷³⁾ A. **370**, 191 [1909].⁴⁷⁾ B. **35**, 3029 [1902].⁷⁵⁾ B. **44**, 2471 [1911].⁷⁶⁾ Ebenda, S. 2467.⁷⁷⁾ B. **44**, 2474 [1911].⁷⁸⁾ A. **194**, 260 [1878].

Di-*p*-anisyl-phenyl-methylrhodanid: Man schüttelt die Lösung des reinen Perchlorates in Chloroform mit fein gepulvertem, trockenem Kaliumrhodanid, wobei die rote Farbe der Lösung allmählich in gelb übergeht. Dampft man die abfiltrierte Lösung stark ein und versetzt mit absol. Alkohol so krystallisiert nach einiger Zeit das Rhodanid in glänzenden, farblosen Krystallen vom Schmp. 112° aus. Die Schmelze ist gelb.

31.22 mg Sbst.: 0.982 ccm N (20°, 761 mm). — 44.70 mg Sbst.: 27.84 mg BaSO₄. — 33.72 mg Sbst.: 20.83 mg BaSO₄.

Gef. N 3.67% (ber. 3.88%), S (nach Carius) 8.55, 8.48% (ber. 8.86%).

Leicht löslich in Chloroform mit schwach gelblichem Stich, bei höherer Temperatur ist die Farbe deutlich gelb; farblos und ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, auch diese Lösung ist in der Hitze schwach gefärbt.

p-Anisyl-diphenyl-methylrhodanid: Wird ganz analog erhalten nur muß erheblich länger geschüttelt werden. Nach Abdunsten des Chloroforms löst man in Eisessig und läßt an der Luft stehen, wobei unter Wasser-Anziehung das Rhodanid in farblosen, glänzenden Krystallen ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit 95-proz. Eisessig und krystallisiert aus demselben Medium um (Impfen). Schmp. 72°.

20.69 mg Sbst.: 0.710 ccm N (18°, 767 mm). — 19.02 mg Sbst.: 0.694 ccm N (21°, 749 mm).

Gef. N 4.07, 4.18% (ber. 4.23%).

Triphenyl-methylrhodanid: Wurde auf die oben beim Dianisyl-phenyl-methylrhodanid geschilderte Weise erhalten. Man geht am besten von frisch bereitetem Perchlorat aus. Das Präparat ist identisch mit dem nach Elbs⁷⁹⁾ erhältlichen. Schmp. 137°.

Triphenyl-methylchromat: Nach Gomberg⁸⁰⁾ dargestellt. Schmp. 145°. Ist sehr unbeständig, konnte selbst durch Ausfällen aus Benzol mit Petroläther nicht weiter gereinigt werden. Die gelben Lösungen in verschiedenen organischen Medien zersetzten sich ziemlich rasch.

Triphenyl-methylazid: Kann bequemer als bisher angegeben⁸¹⁾ erhalten werden durch Schütteln von frisch bereitetem Perchlorat in Chloroform mit Na-Azid. Die nahezu entfärbte, filtrierte Umsatzlösung wird eingengt und mit absol. Alkohol versetzt, worauf das Azid in farblosen Krystallen vom Schmp. 65° ausfällt.

8.62 mg Sbst.: 1.02 ccm N (14°, 779 mm). — 8.92 mg Sbst.: 1.05 ccm N (14°, 779 mm).

Gef. N 14.43, 14.36% (ber. 14.74%).

Ganz analog kann man auch das Trianisyl-methylazid herstellen, wie wir beiläufig feststellten. Man arbeitet dabei aber besser in Acetonitril-Lösung. Das Azid zeigte den Schmp. 74°, war aber anscheinend noch nicht völlig rein (N gef. 10.2%, ber. 11.2%). Reinigung und Eigenschaften wurden nicht näher untersucht.

Malachitgrün-azid: Eine wäßrige Lösung von reinem Malachitgrün-chlorid (aus Carbinol und Salzsäure bereitet) wird in kleinen Mengen nach und nach in einen Scheidetrichter eingebracht, der mit verd. Natriumazid-Lösung beschickt ist. Nach jedem Zusatz wird mit Benzol durchgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird praktisch völlig entfärbt, die Benzol-Phase erscheint schwach grünlich. Man trocknet die abgehobene Benzol-

⁷⁹⁾ B. 17, 700 [1884].

⁸⁰⁾ B. 35, 2402 [1902].

⁸¹⁾ B. 42, 3026 [1909].

Lösung mit wasser-freiem Natriumsulfat, versetzt mit Petroläther (Sdp. 40—60°), wobei dunkel gefärbte, flockige Verunreinigungen ausfallen, und läßt die filtrierte Lösung zur Krystallisation stehen. Nach einigen Tagen ist das Azid in farblosen oder oberflächlich mattgrün gefärbten, zu Rosetten verwachsenen Krystallen abgeschieden, Schmp. 118—119°. Im Lichte werden die Krystalle bald dunkler grün. Farblos ist das Azid zu erhalten durch Lösen in Äther, Schütteln mit Natriumazid-Lösung, Trocknen und Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure bei Licht-Abschluß.

4.595 mg Sbst.: 0.722 ccm N (19°, 772 mm). — 5.021 mg Sbst.: 0.785 ccm N (19°, 772 mm).

Gef. N 18.70, 18.60 % (ber. 18.87 %).

Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; beim Kochen tritt Hydrolyse und Carbinol-Ausscheidung auf. Leichtlöslich in organischen Medien mit den bereits früher angegebenen Farben. In tiefsiedendem Petroläther schwer löslich.

Die Azid-Lösungen in allen Medien zeigen beim Erhitzen stets mehr oder weniger dunklere Farbe als bei gewöhnlicher Temperatur. Umgekehrt sind z. B. die Lösungen in Alkohol, Acetonitril, Aceton und Chloroform im Eis-Kochsalz-Gemisch deutlich schwächer farbig. Auch aus der relativ stark farbigen, alkoholischen Lösung krystallisiert das Azid beim Eindampfen wieder farblos aus. Zusatz von Mercurcyanid zu Lösungen des Azids in fast allen Medien ruft starke Zunahme der Farbintensität hervor, am schönsten läßt sich dies in Acetonitril demonstrieren.

Brillantgrün verhält sich wie Malachitgrün. Krystallviolett und Pararosanilin geben dagegen Azide, deren farblose Formen viel weniger stabil, wenn auch in kleinen Mengen isolierbar sind.

Die farblosen Lösungen aller untersuchten Triarylazide (Triphenylmethylazid in Alkohol, Malachitgrün-azid in reinem Benzol) erleiden im Quarz-Ultraviolett ein eigentümliche, noch nicht näher studierte Umwandlung. Die Lösungen färben sich ziegelrot bis braunrot, ohne daß merkliche Gasentwicklung auftritt, während das Leitvermögen bis zu einem Grenzwerte (in Alkohol) zunimmt. Während das Triphenyl-methylazid dies nur allmählich im Quarzgefäß zeigt, tritt die Photoreaktion beim Malachitgrün-azid fast augenblicklich schon im Glasrohr ein.

Tri-*p*-anisyl-methylferrocyanid, $[(\text{CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4)_3\text{C}]_4[\text{FeCy}_6]$: Eine Lösung des Perchlorates in Chloroform wird mit reinem, feinpulverigem Ferrocyankalium (aus Wasser mittels Alkohols gefällt und dann getrocknet) geschüttelt, wobei die rote Farbe allmählich verschwindet. Man gießt durch ein gehärtetes Filter und versetzt nach starkem Einengen mit absol. Äther, worauf bald Krystallisation eintritt. Das mattgelbliche Präparat enthielt etwas Chloroform, das bei 120—130° abgegeben wurde. Schmp. 230° unt. Zers.

Das frische Präparat enthält 2.3 % Chloroform, die bei 120—130° abgegeben werden; das chloroform-freie liefert dann:

88.58 mg Sbst.: 4.58 mg Fe_2O_3 . — 71.26 mg Sbst.: 3.65 mg Fe_2O_3 . — 13.63 mg Sbst.: 0.618 ccm N (18°, 759 mm). — 12.11 mg Sbst.: 0.551 ccm N (20°, 761 mm).

Gef. Fe 3.62, 3.58 % (ber. 3.62 %), N 5.31, 5.31 % (ber. 5.44 %).

Bei der Stickstoff-Bestimmung ist sorgfältig mit viel CuO zu mischen, da der Stoff, ebenso wie die im Folgenden beschriebenen, zur Kohlebildung und unvollständigen Verbrennung neigt. Auch Mischen mit Bleichromat liefert unserer Erfahrung nach gute Resultate.

Ganz analog dargestellt wurden:

Di-*p*-anisyl-phenyl-methylferrocyanid: Völlig farblos, enthält luft-trocken 1 Mol. CHCl_3 . Schmp. 192° .

Verliert beim Trocknen bei $120-130^{\circ}$ 7.70% (für 1 Mol. CHCl_3 ber. 7.78%).

48.95 mg Sbst.: 2.76 mg Fe_2O_3 . — 53.19 mg Sbst.: 2.97 mg Fe_2O_3 . — 14.64 mg Sbst.: 0.668 ccm N (16° , 754 mm). — 11.72 mg Sbst.: 0.534 ccm N (20° , 750 mm).

Gef. Fe 3.94, 3.91% (ber. 3.92%, chloroform-frei), N 5.35, 5.24% (ber. 5.44%, 1 Mol. Chloroform enthaltend).

Anisyl-diphenyl-methylferrocyanid: Vollkommen farblos, enthält 2 Mol. Chloroform, die bei $120-130^{\circ}$ abgegeben werden. Schmp. 238° unt. Zers.

Verlust bei $120-130^{\circ}$: 15.4% (ber. für 2 Mol. CHCl_3 15.5%).

80.80 mg Sbst.: 4.19 mg Fe_2O_3 . — 78.92 mg Sbst.: 4.08 mg Fe_2O_3 . — 11.24 mg Sbst.: 0.523 ccm N (19° , 749 mm). — 12.16 mg Sbst.: 0.559 ccm N (20° , 759 mm).

Gef. Fe 3.63, 3.62% (ber. 3.62%, 2 Mol. CHCl_3 enthaltend), N 5.36, 5.35% (ber. 5.44%, 2 Mol. CHCl_3 enthaltend).

Triphenyl-methylferrocyanid, völlig farblos, wird bei 270° dunkel, schmilzt bei 280° , enthält ebenfalls 2 Mol. Chloroform.

Verlust bei $120-130^{\circ}$ 16.7% (für 2 Mol. CHCl_3 ber. 16.8%).

66.00 mg Sbst.: 3.72 mg Fe_2O_3 . — 60.92 mg Sbst.: 3.41 mg Fe_2O_3 . — 10.35 mg Sbst.: 0.617 ccm N (19° , 764 mm). — 10.35 mg Sbst.: 0.608 ccm N (16° , 764 mm).

Gef. Fe 3.94, 3.92% (ber. 3.93%, 2 Mol. CHCl_3 enthaltend), N 7.01, 6.98% (ber. 7.08%, chloroform-frei).

Sämtliche Ferrocyanide sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Medien, gut in Tetralin, sehr leicht in Chloroform.

Ein farbloses Ferrocyanid läßt sich auch vom Malachitgrün isolieren. Schüttelt man nämlich eine wäßrige Lösung von Malachitgrünchlorid und Ferrocyanalkalium mit Petroläther (Sdp. $60-80$) aus, so hinterläßt die farblose Petroläther-Lösung beim Eindampfen eine allerdings geringe Menge des farblosen Ferrocyanids, das mit Alkohol sofort tiefblaugrün wird.

[*p*-Dimethylamino-benzal]-aceton wurde zuerst von Sachs und Levin⁸²⁾ dargestellt. Die Angaben dieser Forscher konnten durchaus bestätigt werden, doch ist der Schmelzpunkt des aus Alkohol in prachtvollen Nadeln oder Spießen krystallisierenden Produktes nicht 230° bzw. $234-235^{\circ}$, sondern ziemlich genau 100° niedriger. Rupe und Siebel⁸³⁾, die auf anderem Wege zu unserem Stoffe gelangten und den Schmp. 132° beobachteten, hatten vermutlich dasselbe Präparat in Händen wie Sachs und Levin, deren Angabe durch einen Druckfehler entstellt sein muß. Man erhält nach ihrer Vorschrift nämlich nie ein Präparat vom Schmp. 232° . Überdies ist das Phenyl-hydrizon der nach ihrer Vorschrift dargestellten Verbindung identisch mit dem von Rupe und Siebel beschriebenen.

Das [*p*-Dimethylamino-benzal]-aceton scheint jedoch in zwei Formen zu bestehen: Man erhält nämlich aus der bichromat-roten Alkohol-Lösung leuchtend rotorange bis ziegelrote Krystalle vom Schmp. 128° , die beim Liegen an der Luft heller werden. Krystallisiert man dieses Präparat aus siedendem Ligroin (rein gelbe Lösung) um, so fallen gelborangefarbige,

⁸²⁾ B. 35, 3575 [1902].

⁸³⁾ Ztschr. Farben-Industrie 5, 301; C. 1906, II 1324.

glänzende Blättchen aus, die luft-trocken bei 128—129° schmelzen, während aus kochendem Wasser feine, stark glänzende, hell- und rein-gelbe Blättchen, die bei 135° schmelzen, erhalten werden. Der Stoff ist übrigens in Wasser erheblich mit rein hellgelber Farbe löslich. Dagegen löst Eisessig mit dunkelroter Farbe, und die Lösung hinterläßt im Vakuum-Exsiccator über Kali rotbraune Krusten vom Schmp. 121°. Wasser verwandelt diese Form wieder in die helle, hochschmelzende.

Das aus diesen Präparaten (bereitet nach Sachs und Lewin) hergestellte Phenylhydrazon bildet gelbe, goldig glänzende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 164,5°, während Rupe und Siebel, bei sonst gleichen Eigenschaften, 165° angeben. Es bestehen indes Anzeichen dafür, daß auch hier noch eine niedriger schmelzende, dunklere Form besteht.

Die hellgelbe, hochschmelzende Form des [*p*-Dimethylamino-benzal]-acetons wird durch intensive Bestrahlung tiefer farbig. In Lösung scheinen auch photolytische Zersetzungen auftreten zu können, die vorerst nicht näher untersucht wurden. Das Verhalten gegen Säuren wurde bereits von den genannten Forschern beschrieben.

Nachschrift bei der Korrektur. Die Abhandlung von Dilthey und Wizinger (Journ. prakt. Chem. [2] 118, 321 [1928]) ging uns erst nach Drucklegung vorstehender Mitteilung zu. Neue Tatsachen enthält dieselbe nicht. Wenn die „Erweiterung der Chromophor-Theorie“ in der Auflösung chromophorer Gruppen in chromophore Einzelatome bestehen soll, so ist diese Erweiterung längst von verschiedenen Forschern und mir selbst gegeben worden. Alle nach Dilthey formulierten Verbindungen können auch, sofern sie keinen „Radikal-Charakter“ (C^{III}-, N^{II}-, N^{IV}-Atome) besitzen, zwanglos nach meiner Auffassung formuliert werden. Leider halten Dilthey und Wizinger die Verbindungen des drei- und vierwertigen Kohlenstoffs, trotz deren optischer Verschiedenheit, nicht auseinander, und benutzen den Begriff des Farbstoffs in recht unklarer und widerspruchsvoller Weise. Eine kritische Besprechung, die hier nicht erfolgen kann, behalten wir uns vor.

Lifschitz.

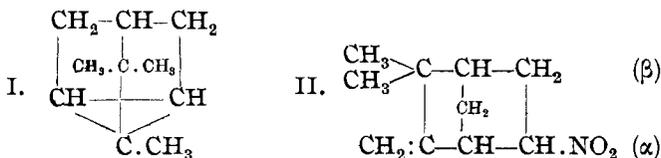
Groningen, Anorgan.-physikal.-chem. Laborat. d. Rijks-Universität.

223. S. Nametkin und Antonina Zabrodin: Über einen neuen bicyclischen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff Isocamphodien und sein Hydratationsprodukt Bornylenol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 16. Mai 1928.)

Unlängst zeigten wir¹⁾, daß bei der Einwirkung von verd. Salpetersäure auf Tricyclen (I) in zugeschmolzenen Röhren eine Spaltung des tricyclischen Systems dieses Kohlenwasserstoffes unter Bildung einer ungesättigten Nitroverbindung, α -Nitro-camphen (II), zu beobachten ist.



¹⁾ A. 441, 181 [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 87 [1925].