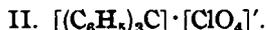


## 176. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die angebliche Existenz farbloser Triphenylmethyl-Salze.

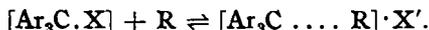
(Eingegangen am 28. März 1930.)

Nach A. Hantzsch<sup>1)</sup> sind alle farblosen Triaryl-methan-Derivate vom Typus des Triphenyl-chlor-methans (I) Pseudosalze, d. h. homöopolare Verbindungen, dagegen alle farbigen, den elektrischen Strom leitenden Verbindungen vom Typus des Triphenylmethyl-perchlorats (II) echte Salze, d. h. heteropolare Verbindungen:



Der Übergang der farblosen in die farbigen Formen ist hiernach mit einem sprunghaften Wechsel der Lichtabsorption verbunden. Ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Spektren der beiden Formen existiert also nicht.

Diese Auffassung soll nach neueren umfangreichen Arbeiten von J. Lifschitz<sup>2)</sup> nicht richtig sein. Nach ihm sei eine Isomerie der farblosen esterartigen und der farbigen salz-artigen Derivate des Triphenyl-carbinols aus den optischen Ergebnissen nicht zu erweisen, da erst gezeigt werden müsse, daß die Molekulargröße beider identisch sei. Auch sollen Übergänge von Pseudosalzen in echte Salze nur durch Einlagerung von Lösungsmittel-Molekülen bzw. irgendeines Substituenten im Sinne A. Werners möglich sein:



Diese letzteren Salze sollen farblos sein und sich erst unter gewissen Bedingungen zu farbigen Salzen polymerisieren, was Lifschitz aus seinen Molekulargewichts-Bestimmungen und Leitfähigkeits-Messungen schließen zu dürfen glaubt.

Demgegenüber wird aber nachgewiesen werden: 1. Farblose Carboniumsalze existieren nicht, 2. Polymerisation ist für das Auftreten von Farbe nicht erforderlich.

Die Existenz derartiger farbloser Salze glaubt Lifschitz aus dem Verhalten der alkoholischen Lösungen der Triarylmethyl-perchlorate und besonders aus dem der Rhodanide  $\text{Ar}_3\text{C.S.CN}$  dadurch nachgewiesen zu haben, daß letztere in Alkohol Molekulargewichte zwischen 60—75% der Theorie zeigen und den elektrischen Strom leiten. Dies könne nur auf elektrolytischer Dissoziation beruhen, da die Siedepunkte dieser Lösungen konstant seien und die Rhodanide sich hierbei nicht zersetzt haben sollen. Auch ihre Alkoholyse sei deshalb ausgeschlossen, weil sie aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Außerdem zeige sich bei den Leitfähigkeits-Messungen ein Zeit-Phänomen, da beispielsweise die Leitfähigkeit des Triphenylmethyl-rhodanids bei 25° erst nach 24 Stdn. seinen Endwert erreicht.

Nun ist aber längst bekannt, daß die Triphenylmethyl-haloide durch Alkohol in Carbinoläther und Säure gespalten werden. So krystallisiert aus den methyalkoholischen Lösungen des Triphenyl-chlor- und

<sup>1)</sup> B. 54, 2573—2612 [1921].

<sup>2)</sup> B. 58, 2434—2440 [1925]; Lifschitz u. G. Girbes, B. 61, 1463—1491 [1928].

-brom-methans der Carbinoläther. Dementsprechend ist nach Figur 1 das Absorptionsspektrum dieser beiden Verbindungen in Methylalkohol in

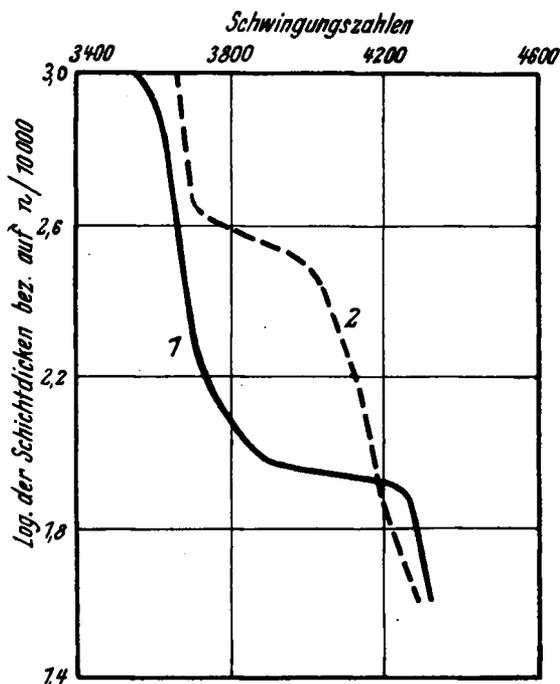
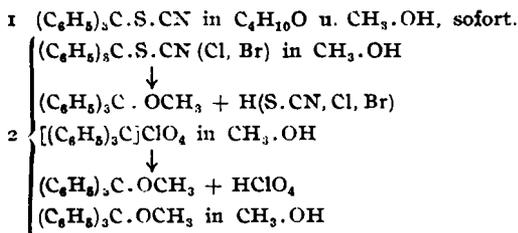
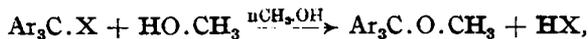


Fig. 1.



0.001-n. Lösung mit dem des Carbinoläthers identisch. Dies gilt nach unseren Versuchen auch für äthylalkoholische Lösungen.

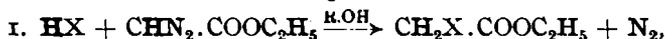
Daß in diesen Lösungen die Salze total alkoholysiert sind gemäß der Gleichung:



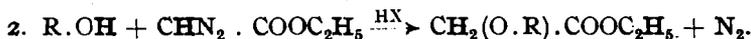
und auch nicht untergeordnet farblose Carboniumsalze entstanden sind, ist erwiesen worden durch die Bestimmung der Säure-Konzentrationen mittels der kinetischen Methode der Zersetzung des Diazo-essig-esters in Methylalkohol.

Hierbei sei, um Raum zu sparen, über die Apparatur, die Anordnung und Ausführung der Versuche, sowie über die Auswertung ihrer Ergebnisse auf die Dissertation von Dr. K. Lorey (Leipzig 1927) verwiesen und nur

folgendes angeführt: Säuren können in alkoholischen Lösungen mit Diazo-essigester nicht nur bimolekular reagieren:



sondern wirken auch als Katalysatoren, indem sich alsdann die im Überschuß vorhandenen Alkohole (deren Konzentration deshalb praktisch konstant bleibt) mit dem Diazo-ester umsetzen, nach der pseudo-monomolaren Reaktion:



Die Reaktionskonstante  $k$  der Gesamtreaktion (1 + 2), die Konstante  $k_1$  der bimolaren Reaktion 1 und die Konstante  $k_2$  der pseudo-monomolaren Reaktion 2 sind berechnet worden auf Grund der Formeln K. Loreys:

$$k_1 = mk; \quad k_2 = (1-m)k; \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(1-m)b} \ln \frac{a-mz}{a-z}.$$

In diesen bedeutet:

$a$  = Anfangs-Konzentration des Diazo-essigesters,  $b$  = Anfangs-Konzentration der betr. Säure,  $m$  = Verbrauchte Säure bei der bimolaren Reaktion (1),  $z$  = Menge des zersetzten Diazo-essigesters.

Ferner, enthalten die folgenden Tabellen rechts neben den Ziffern 1) die Werte  $\frac{1}{1-m} \ln \frac{a-mz}{a-z}$  für  $z = \frac{1}{8}a; \frac{2}{8}a; \dots$  bis  $\frac{7}{8}a$ , 2) die Zeiten  $t$ , in denen die Reaktion zu  $\frac{1}{8}, \frac{2}{8}, \dots$  bis  $\frac{7}{8}$  vollendet ist, 3) die Geschwindigkeits-Koeffizienten  $R$ , 4) den Reaktionsverlauf, ausgedrückt in Prozenten der bimolaren Zersetzung; die Mittelwerte der Geschwindigkeits-Koeffizienten  $R$ ; die Reaktionskonstanten  $k, k_1$  und  $k_2$  auf Minuten bezogen.

Gemessen wurden bei 0° zuerst HCl und HBr und sodann  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.Cl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.Br}$  in methylalkoholischen Lösungen, die in bezug auf Säuren, Triphenylmethyl-haloiden und Diazo-ester 0.01-normal waren. Der Methylalkohol war durch Magnesium entwässert, der Bromwasserstoff aus Anthracen und Brom dargestellt, wie üblich gereinigt und nach Einleiten in den Methylalkohol sofort titriert und verwendet worden.

Wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, reagieren die Lösungen der Triphenylmethyl-haloide genau wie die zugehörigen Säuren. Die Werte der Salzsäure-Lösung sind der Dissertation von K. Lorey entnommen.

1) HCl und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.Cl}$  + Diazo-essigester in  $\text{CH}_3.\text{OH}$ .

a) HCl	1.	0.1351	0.2947	0.4880	0.7303	1.0506	1.5138	2.3270
	2.	0.36'	0.78'	1.29'	1.92'	2.79'	4.03'	6.21'
	3.	0.375	0.379	0.378	0.380	0.377	0.376	0.375
	4.	18% bimolar; $R = 0.377; k = 37.7; k_1 = 6.8; k_2 = 30.9$						

b) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.Cl}$	1.	0.1351	0.2947	0.4880	0.7303	1.0506	1.5138	2.3270
	2.	—	—	1.31'	1.95'	2.84'	4.13'	6.37'
	3.	—	—	0.372	0.374	0.370	0.367	0.366
	4.	18% bimolar; $R = 0.370; k = 37; k_1 = 6.7; k_2 = 30.3$						

2) HBr und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.Br}$  + Diazo-essigester in  $\text{CH}_3.\text{OH}$ .

a) HBr	1.	0.1363	0.3000	0.5021	0.7605	1.1094	1.6256	2.5551
	2.	—	0.60'	1.09'	1.66'	2.42'	3.53'	5.58'
	3.	—	0.500	0.461	0.458	0.458	0.461	0.459
	4.	31% bimolar; $R = 0.459; k = 45.9; k_1 = 14.3; k_2 = 31.6$						

b) $(C_6H_5)_3C.Br$	1.	0.1363	0.3000	0.5021	0.7605	1.1094	1.6256	2.5551
	2.	—	0.64'	1.08'	1.61'	2.38'	3.48'	5.78'
	3.	—	0.468	0.464	0.471	0.466	0.466	(0.442)
	4.	31 % bimolar; R = 0.467; k = 46.7; k <sub>1</sub> = 14.5; k <sub>2</sub> = 32.2						

Die Werte der methylalkoholischen Lösungen von Triphenylmethylchlorid und -bromid sind also innerhalb der Fehlergrenzen der Methode mit denen der Lösungen von HCl und HBr identisch, erstere also praktisch vollkommen in Halogenwasserstoff und Triphenylmethyläther gespalten.

Für die Lösungen in Äthylalkohol gilt dasselbe, da nach K. H. Meyer<sup>3)</sup> Triphenyl-brom-methan in Äthylalkohol dieselbe Leitfähigkeit wie HBr besitzt.

Abweichend vom Chlorid und Bromid verhält sich aber

#### Triphenylmethyl-rhodanid, $(C_6H_5)_3C.S.CN$

wie schon vor 8 Jahren von dem einen von uns zusammen mit Dr. Kronstein festgestellt worden ist. Die in dessen Dissertation (Leipzig 1922) enthaltenen Ergebnisse seien daher hier, vermehrt um einige neue Beobachtungen, mitgeteilt.

Das Rhodanid ist von Elbs<sup>4)</sup> aus dem Bromid, von Lecher<sup>5)</sup> aus dem Chlorid von Lifschitz<sup>6)</sup> aus dem Perchlorat durch Schütteln ihrer Lösungen mit Kalium- (bzw. Ammonium-)rhodanid erhalten worden, wird aber zweckmäßiger und einfacher aus Triphenyl-carbinol dargestellt: Man schüttelt das Carbinol mit einer ätherischen Rhodanwasserstoff-Lösung, wie sie nach Übersichten von Kalium- oder Bariumrhodanid mit Äther durch langsame Zugabe halbkonzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter bei 0° erhalten wird. Nachdem die ätherische Lösung zur Entfernung feiner Suspensionen mit wenig Wasser kurz durchgeschüttelt und über Glaubersalz getrocknet worden ist, wird das Carbinol eingetragen und in der Schüttelmaschine innerhalb weniger Stunden restlos in das Rhodanid übergeführt. Nach Abdestillieren des Äthers wird aus dem Rückstand durch Umkrystallisieren aus  $CCl_4$  das völlig farblose Rhodanid vom Schmp. 137° erhalten, das sich auch farblos in Benzol, Toluol, Chloroform löst.

Trianisylmethyl-rhodanid,  $(CH_3O.C_6H_4)_3C.S.CN$ , das von J. Lifschitz und G. Girbes nicht erhalten werden konnte, ist auf folgendem Wege isoliert worden: Trianisyl-carbinol wird in Äther gelöst und nach Waschen und Trocknen mit ätherischer Rhodanwasserstoffsäure wie oben in Reaktion gebracht. Beim langsamen Einengen der Äther-Lösung, die noch überschüssige Säure enthält, scheidet sich das saure Rhodanid meist in roten Krystallen ab. Falls es zuerst als rotes Öl ausfällt, kann es durch Zugabe von etwas Tetrachlorkohlenstoff und erneutes Einengen fest erhalten werden. Die Krystalle, die denen des roten sauren Chlorids völlig gleichen, sind das analoge saure Rhodanid  $[C(C_6H_4.OCH_3)_3]S.CN$ ,  $HS.CN$ . Allerdings konnte letzteres wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysenrein erhalten werden, da es den lose gebundenen Rhodanwasserstoff schon bei seiner Isolierung abzuspalten beginnt; denn eine fällungs-analytische Bestimmung des lose gebundenen Rhodanwasserstoffs nach Volhard ergab statt 13.11% nur 11.43% Säure. Aus dem Rückstand, der erst im Vakuum über Natronkalk völlig gewichtskonstant wird, erhält man durch Lösen in viel Eisessig und Fällen mit Petroläther das beständige, neutrale Trianisylmethyl-rhodanid,  $(CH_3O.C_6H_4)_3C.S.CN$  in leuchtend gelben Flocken.

<sup>3)</sup> Dissertat., Leipzig 1907.

<sup>4)</sup> B. 17, 700 [1884].

<sup>5)</sup> B. 54, 632 [1921].

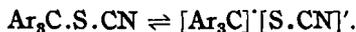
<sup>6)</sup> B. 61, 1463 [1928].

Es ist in viel Eisessig, heißem Alkohol, sehr schwer in Äther löslich, und schmilzt unter Zersetzung mit roter Farbe bei 135—136°.

0.1342 g Sbst.: 0.0815 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>SN. Ber. S 8.18. Gef. S 8.34.

Zwischen den Haloiden und dem Rhodanid des Triphenylmethyls besteht aber kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied; denn letzteres ist auch ein Pseudosalz, aber viel stabiler als das Chlorid und Bromid, also schwerer als diese zu dem farbigen echten Salz, dem Carboniumrhodanid, zu isomerisieren im Sinne der Gleichung:



$\psi$ -Salz, farblos echtes Salz, gelb.

So sind die Lösungen des Rhodanids in Acetylen-tetrachlorid, *o*-Dichlorbenzol und Schwefeldioxyd nicht wie die der Haloide gelb, sondern farblos und werden erst beim Erhitzen gelblich, um beim Erkalten sich wieder zu entfärben. Auch seine Lösung in Phenol ist, im Gegensatz zu den tiefbraunen Haloid-Lösungen, farblos, enthält also das unveränderte Pseudosalz.

Ferner ist, wie auf Figur 1 bereits veranschaulicht ist, das Spektrum der farblosen methylalkoholischen 0.001-n. Lösung des Rhodanids anfangs mit dem seiner Äther-Lösung identisch, dagegen nach etwa 24 Stdn. identisch geworden mit dem des Triphenylcarbinol-methyläthers in Methylalkohol. Dies gilt auch für die äthylalkoholische Lösung. Danach wird das Rhodanid in Methyl- und Äthylalkohol langsam, aber total durch Alkohololyse in Carbinoläther und Rhodanwasserstoffsäure gespalten. Damit wird auch die von Lifschitz festgestellte Zunahme der Leitfähigkeit erklärt, die also nicht auf der Bildung eines farblosen Carboniumsalzes beruht.

Dies wird auch bestätigt durch die Messung der Zersetzungs-Geschwindigkeit des Diazo-essigesters durch eine 0.01-n., etwa 3 Tage aufbewahrte Lösung des Rhodanids in Methylalkohol. Da, wie noch gezeigt werden wird, in dieser viel konzentrierteren Lösung nur 89.3% des Rhodanids alkoholysiert sind, so wurde in Wirklichkeit eine 0.00893-n. Lösung von freier Rhodanwasserstoffsäure gemessen, unter welcher Annahme die folgende Tabelle berechnet wurde.

3) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.S.CN (0.01-n.) + Diazo-essigester in CH<sub>3</sub>.OH bei 0°.

$\frac{1}{t-m} \ln \frac{a-mz}{a-z}$	0.1342	0.2903	0.4781	0.7099	1.0123	1.4439	2.1916
t in Minuten	—	5.14'	8.59'	12.74'	18.22'	25.97'	38.42'
R	—	0.0565	0.0557	0.0558	0.0556	0.0556	0.0570

8% bimolar; R = 0.056; k = 6.27; k<sub>1</sub> = 0.50; k<sub>2</sub> = 5.77.

Danach ist also in dieser Lösung freie Rhodanwasserstoffsäure in großer Konzentration und damit eine weitgehende Alkohololyse des Triphenylmethylrhodanids nachgewiesen.

Ebenso wird die Solvololyse dadurch angezeigt, daß die von J. Lifschitz gemessenen Leitfähigkeitswerte der alkoholischen Rhodanid-Lösungen mit der Verdünnung anomal stark ansteigen, obgleich nach seiner Ansicht (l. c., S. 1480) das Leitvermögen dieser Lösungen weder anomal sein, noch mit der Verdünnung anomal ansteigen soll.

Triphenylmethyl-perchlorat,  $[(C_6H_5)_3C] [ClO_4]'$ ,

wird gleichfalls, obgleich es als echtes Salz farbig ist, von Methylalkohol analog zersetzt; denn diese Lösung ist sofort farblos und nach Tafel 1 optisch mit der des Carbinoläthers identisch. Ebenso ergibt die Bestimmung der Säure-Konzentration einer 0.01-n. Lösung des Perchlorats und des Diazo-essigesters in  $CH_3.OH$  bei  $0^\circ$  nach der Diazo-essigeste-Methode die praktisch vollkommene Alkoholyse des Perchlorats; denn nach folgender Tabelle ist  $k_2$  für  $ClO_4H = 33.7$ , also von gleicher Größenordnung wie für  $HCl$  ( $k_2 = 30.9$ ) und  $HBr$  ( $k_2 = 31.6$ ).

Daß eine Lösung von absoluter Perchlorsäure in absolutem Methylalkohol gleich stark reagiert, konnte nur wegen der sehr großen Explosionsgefahr beim Lösen der absoluten Säure in Methylalkohol nicht bestätigt werden.

4)  $[(C_6H_5)_3C]ClO_4 + \text{Diazo-essigeste in } CH_3.OH$ 

$\frac{1}{1-m} \ln \frac{a-mz}{a-z}$	0.1335	0.2877	0.4701	0.6939	0.9810	1.3865	2.0798
t in Minuten	0.40'	0.86'	1.39'	2.04'	2.97'	4.09'	6.25'
R	0.334	0.335	0.341	0.340	0.337	0.339	0.333

monomolar;  $R = 0.337$ ;  $k = 33.7$ ;  $k_1 = 0$ ;  $k_2 = 33.7$ .

Aus obigen Messungen (Tabelle 1-4) folgt auch, daß die Acidität der stärksten Säuren in Methylalkohol in der erwarteten Reihenfolge  $HCl < HBr < HClO_4$  zunimmt, daß aber bemerkenswerterweise Rhodanwasserstoffsäure, obgleich in wäßriger Lösung ebenso stark dissoziiert, doch sehr viel schwächer ist; denn hiernach wird die Acidität dieser Säuren zahlenmäßig ausgedrückt durch ihre Konstanten  $k_2$  der katalytischen Reaktion:

Säure	$ClO_4H$	$HBr$	$HCl$	$CNSH$
$k_2$	33.7	31.6	30.9	5.77

Danach sind auch die von Lifschitz gefundenen Leitfähigkeitswerte der Carboniumperchlorate in  $C_2H_5.OH$  sicher die der freien Perchlorsäure. Und wenn man nach seiner Ansicht die Empfindlichkeit der Perchlorate gegen Alkohol deshalb nicht überschätzen sollte, weil diese Salze selbst durch Wasser nicht unter allen Umständen zersetzt werden, sondern sogar feste Hydrate bilden, so wird doch das rotgelbe Triphenylmethyl-perchlorat schon beim Übergießen mit wenig Methyl- oder Äthylalkohol unter Entfärbung in die festen Carbinoläther verwandelt, da die ausgeschiedenen Krystalle wie der Methyl- bzw. Äthyläther bei  $81^\circ$  bzw.  $82^\circ$  schmelzen. Auch die Perchlorate sind demnach gegen Alkohol überaus empfindlich, und die Existenz des gelben Monohydrats  $[(C_6H_5)_3C...OH_2]ClO_4$  ist kein Zeichen einer besonderen Stabilität; denn solche Hydrate existieren auch von Zinntetrachlorid, Mercurisulfat und anderen Salzen, die schon durch etwas mehr Wasser völlig hydrolysiert werden.

Nach Ansicht von J. Lifschitz müßte die Solvolyse der Carboniumsalze mit Zunahme der Methoxylierung des Triphenyl-methyl-Restes wegen Zunahme seiner Basizität einerseits, und mit Zunahme der Acidität der Säure-Ionen andererseits abnehmen. Hiermit sei aber nicht zu vereinbaren, daß das Leitvermögen der Carboniumsalze von der Basizität der Kationen kaum abhängig ist und mit Zunahme der Acidität der Anionen steigt. Allein mit zunehmender Basizität wird auch tatsächlich die Solvolyse zurückgedrängt. Denn Trianisylmethyl-perchlorat löst sich in Alkohol gelborange,

wird also nicht quantitativ gespalten wie das farblos gelöste Triphenyl-methyl-perchlorat. Ebenso ist auch die alkoholische Lösung des [Dianisyl-phenyl-methyl]-rhodanids nach J. Lifschitz farbig im Unterschied zu der des Triphenylmethyl-rhodanids. Endlich sollte nach der Auffassung von J. Lifschitz die Leitfähigkeit der Carboniumsalze mit zunehmender Basizität des Carbinols steigen. Allein alle farblosen Perchlorat-Lösungen einerseits und Rhodanid-Lösungen andererseits leiten deshalb praktisch gleich gut, weil sie alsdann praktisch vollkommen alkoholysiert sind, so daß alsdann gar nicht die Leitfähigkeiten der verschiedenen Salze, sondern stets die der zugehörigen Säuren gemessen werden.

Daß mit Zunahme der Acidität der Säure-Ionen die Solvolyse nicht abnimmt, erklärt sich einfach dadurch, daß, wie oben nachgewiesen, sogar das Triphenylmethyl-perchlorat, obgleich es das Salz der stärksten Säure ist, praktisch vollkommen alkoholysiert wird, und daß dasselbe ebenso für die echten Salze der schwächeren Säuren gelten muß. Nun sind allerdings in den alkoholischen Lösungen Gleichgewichte zwischen Pseudosalzen und echten Salzen möglich; doch werden darin nur letztere alkoholysiert. Und da diese Gleichgewichte mit Zunahme der Säure-Stärke nach der Seite der echten Salze verschoben werden, so wird dadurch die Alkohololyse der Salze der starken Säuren stärker. Daher wird Triphenylmethyl-cyanid, d. i. Triphenyl-acetonitril,  $(C_6H_5)_3C.CN$ , das sich nicht in das echte Salz isomerisiert, in Alkohol völlig unzersetzt gelöst, dagegen Chlorid und Bromid, ebenso wie das Perchlorat quantitativ gespalten. Eine Mittelstellung nimmt das Rhodanid ein. Denn daß letzteres trotz seiner weitgehenden Solvolyse unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiert werden kann, ist auf das in seinen konzentrierten alkoholischen Lösungen vorhandene Gleichgewicht zwischen Pseudosalz und echtem Salz zurückzuführen, welch letzteres aber nach obigen Darlegungen völlig alkoholysiert ist. Je verdünnter diese Lösung ist, umso mehr wird das Gleichgewicht nach der Seite des solvolysierten echten Salzes verschoben. So sind in 0.01-n. Lösung, wie schon erwähnt, nach längerem Stehen bei Zimmer-Temperatur nur etwa 89.3% alkoholysiert; denn durch schnelles Titrieren mit Kalilauge und Phenol-phthalein als Indicator konnte, da die Solvolyse eine Zeitreaktion ist, die freie Säure annähernd genau titriert werden, während, wie oben erwähnt, das Rhodanid in 0.001-n. Lösung zufolge der optischen Analyse fast vollkommen alkoholysiert ist. Da in noch stärkeren Konzentrationen der größte Teil des Rhodanids unzersetzt enthalten ist, so krystallisiert dieses, wie oben bereits bemerkt, sogar unverändert aus<sup>7)</sup>.

Beruhet also die auf Grund des Verhaltens der Triphenyl-methyl-Verbindungen in Alkohol gemachte Annahme farbloser echter Triphenyl-methyl-Salze auf einem Irrtum, so bleibt nur noch zu untersuchen, ob sich deren Existenz durch ihr Verhalten in anderen Lösungsmitteln stützen läßt.

In Nitro-benzol-Lösung leitet das Triphenylmethyl-rhodanid nach Lifschitz nur schwach, das [Dianisyl-phenyl-methyl]-rhodanid etwas und das Perchlorat merklich stärker. Doch werden in gleicher Reihenfolge die Lösungen immer intensiver gelb und enthalten danach noch farbige echte

<sup>7)</sup> Ähnlich dem Rhodanid dürfte sich auch das Fluorid verhalten, da es nach F. Blicke, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1515, gleichfalls aus Alkohol unzersetzt krystallisiert.

Salze, die die Leitfähigkeit hervorbringen. Und daß die rotorange Nitrobenzol-Lösung des Trianisylmethyl-perchlorats in der Hitze tiefdunkelrot wird, ist nicht, wie dies J. Lifschitz und neuerdings auch W. Dilthey<sup>8)</sup> annimmt, verursacht durch eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen farblosem und farbigem echten Salz, sondern zwischen farblosem Pseudosalz und farbigem echten Salz, zumal da eine derartige Wirkung durch Änderung der Temperatur in anderen Fällen von A. Hantzsch<sup>9)</sup> und auch W. Dilthey<sup>10)</sup> selbst bereits nachgewiesen ist.

Aus der von J. Lifschitz festgestellten beträchtlichen Leitfähigkeit der Rhodanide in Aceton-Lösung, die nach ihm übrigens beim Triphenylmethyl-rhodanid erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 60° konstant war, und aus der der farblosen bzw. schwach farbigen Lösungen der Perchlorate in Aceton kann deshalb nicht die Existenz farbloser Carboniumsalze abgeleitet werden, weil bekanntlich wasser-freies reines Aceton sehr schwierig darzustellen ist und sich schon durch Spuren freier Säuren unter Wasser-Austritt kondensiert, worauf auch nach P. Walden<sup>11)</sup> die sehr voneinander abweichenden Leitfähigkeitswerte der verschiedenen Autoren in Aceton-Lösungen zurückzuführen sind. So steigt nach A. Hantzsch und K. H. Meyer<sup>12)</sup>, sowie nach E. Boye<sup>13)</sup> aus demselben Grunde die Leitfähigkeit der Aceton-Lösungen verschiedener Triphenylmethyl-haloide infolge Zersetzung mit der Zeit langsam an. Die Leitfähigkeit einer Rhodanid-Lösung nach mehrstündigem Erhitzen ist also auf dieselbe Ursache zurückzuführen, zumal nach Lifschitz selbst reines Aceton unter diesen Bedingungen seine Leitfähigkeit ändert. Daher reagieren die farblosen bzw. schwach farbigen Aceton-Lösungen der Carboniumperchlorate gegen Lackmus sauer, wie W. Dilthey<sup>14)</sup> bereits festgestellt hat. Auch daß nach Lifschitz das Trianisylmethyl-perchlorat in Aceton nur 75% des theoretischen Molekulargewichts zeigt, also dissoziiert ist, kann nur durch Hydrolyse hervorgerufen sein, da nach P. Walden alle binären Salze in Aceton assoziiert sind. Jedenfalls ist auch aus diesen Messungen nicht auf die Existenz farbloser echter Salze zu schließen.

Wenn Lifschitz der Frage, ob bei den farblosen, leitenden Lösungen die Solvolysen eine Rolle spielen, nur geringe Bedeutung beimißt, weil einem Zerfall in Carbinol und Säure auf jeden Fall eine Dissoziation in Triarylmethyl- und Säure-Ion vorangehen müsse, so ist demgegenüber zu bemerken, daß die primär entstehenden Salze nicht die hypothetischen farblosen Salze zu sein brauchen, sondern ebenso die gelben Halochromie-Salze sein können. Und da die farblose Lösung des Triphenylmethyl-rhodanids in Acetylen-tetrachlorid erst nach längerem Erhitzen gelb und nach dem Erkalten erst langsam wieder farblos wird, so wird die Bildung des gelben Salzes auch der Solvolyse vorangehen, da sich das Rhodanid ebenfalls langsam solvolysiert.

Und wie sich nach A. v. Baeyer<sup>15)</sup> nur diejenigen Phenole mit Triphenyl-chlor-methan kondensieren, in denen sich letzteres farbig löst, so ist das gleiche entsprechend obiger Annahme auch für den im Prinzip gleichen

<sup>8)</sup> B. 62, 2738 [1929].

<sup>9)</sup> B. 54, 2573 [1921].

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 109, 273 [1925].

<sup>11)</sup> Das Leitvermögen der Lösungen, II, 231.

<sup>12)</sup> B. 48, 338 [1910].

<sup>13)</sup> Dissertat., Frankfurt 1927.

<sup>14)</sup> B. 62, 2078 [1929].

<sup>15)</sup> B. 42, 2624 [1909].

Vorgang der Alkohololyse anzunehmen; wobei aber, weil die Alkohololyse viel schneller verläuft als die Phenol-Kondensation, das gelbe Salz im Moment seiner Entstehung solvolysiert und infolgedessen die Lösung nicht merklich gelb wird. Analog kondensiert sich nach Baeyer das Chlor-methan in der Hitze mit Phenol, obgleich die Lösung farblos bleibt, weil alsdann das primär entstehende gelbe Salz  $[(C_6H_5)_3C \dots C_6H_5.OH]Cl$  im Moment seiner Entstehung mit dem Phenol reagiert.

Ebenso ist gegenüber der Annahme von Lifschitz, daß in diesen Phenol-Lösungen schwach farbige, von den Halochromie-Salzen verschiedene Salze vom Typus der farblosen Carboniumsalze enthalten seien, schon früher<sup>16)</sup> festgestellt worden, daß diese farbigen Phenol-Lösungen die typische Bande der farbigen Triphenylcarbonium-Ionen aufweisen, also die farbigen echten Salze enthalten.

Als letzte Stütze seiner Auffassung führt J. Lifschitz an, daß Triphenylmethyl-haloide in Pyridin<sup>17)</sup> farblose Elektrolyte sind. Allein die in diesen Lösungen befindlichen Salze, von denen das Bromid<sup>17)</sup> und Chlorid<sup>18)</sup> bereits bekannt sind, und das Perchlorat inzwischen von Dr. W. Becker dargestellt worden ist, sind gar keine Carboniumsalze, sondern Triphenylmethyl-pyridiniumsalze  $[(C_6H_5)_3C.NC_5H_5]X$ .

Triphenylmethyl-pyridiniumperchlorat  $[(C_6H_5)_3C.NC_5H_5]ClO_4$  erhält man aus einer Lösung des Triphenylcarbonium-perchlorats in trockenem Pyridin durch Abdunsten des überschüssigen Lösungsmittels im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz in farblosen Krystallen, die bei 216—217° unter beginnender Zersetzung zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen und oberhalb 220° verpuffen.

0.1952 g Perchlorat; Gewichtszunahme: 0.0465 g = 23.8%; ber. für 1 Mol. Pyridin: 23.1%.

Ganz analog entsteht nach Versuchen mit Dr. W. Becker aus Triphenylmethyl-perchlorat und Ammoniak, aber auch, wodurch dessen Konstitution bewiesen wird, aus Triphenylmethyl-amin und Perchlorsäure ein und dasselbe farblose Triphenylmethyl-ammoniumperchlorat,  $[(C_6H_5)_3C.NH_3].ClO_4$ . Auch dadurch wird also bestätigt, daß farblose Carboniumsalze nicht existieren<sup>19)</sup>.

<sup>16)</sup> A. Hantzsch, B. 54, 2573 [1921].

<sup>17)</sup> A. Hantzsch u. K. H. Meyer, B. 43, 338 [1910].

<sup>18)</sup> E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 521 [1910]; B. Helferich, B. 58, 874, 1605 [1925], 59, 600 [1926]; M. Rebek, B. 62, 486, 2508 [1929]. — Dieses auch durch Fällen aus einer ätherischen Lösung des Triphenylmethyl-chlorids mit Pyridin und Umkrystallisieren aus Chloroform dargestellte Salz vom Schmp. 176° (nach E. v. Meyer 171°, nach B. Helferich und M. Rebek 174°) enthält nach B. Helferich 1 Mol. Wasser und wird von ihm deshalb und wohl auch wegen seiner leichten Zersetzung in Triphenylcarbinol und Pyridin-Hydrochlorid für ein Anlagerungsprodukt von Triphenylcarbinol an Pyridin-Hydrochlorid gehalten. Doch gelang es M. Rebek, das Chlorid wasser-frei zu erhalten, und da nach W. Hemilian, B. 17, 741 [1884], auch die Salze des Triphenylmethyl-amins meist Krystallwasser enthalten und durch Wasser in Triphenylcarbinol und Ammoniumsalz gespalten werden können, kann auch das Salz vom Schmp. 174° bzw. 176° nur ein Hydrat des Triphenylmethyl-pyridiniumchlorids sein.

<sup>19)</sup> Eigentümlich ist nur, daß nach A. Hantzsch und K. H. Meyer (l. c.) die Leitfähigkeit des Triphenyl-brom-methans in Pyridin anfangs sehr groß ist, rasch aber auf einen viel kleineren und dann konstant bleibenden Wert sinkt. Allein da, wie A. Hantzsch und K. S. Caldwell, Ztschr. physikal. Chem. 61, 227 [1908], schon früher gefunden haben, eine Lösung von Trichlor-essigsäure in Pyridin sich prinzipiell ebenso verhält, ist dieses sehr merkwürdige Phänomen auf das Pyridin bzw. auf die Pyridiniumsalze zurückzuführen und wird deshalb später behandelt werden.

Primär entsteht durch Leiten von trockenem Ammoniakgas über Triphenylcarbonium-perchlorat bis zur Sättigung ein durch geringe Zersetzung schwach bräunlich gefärbtes Tetraammoniakat (Ber. für  $4\text{NH}_3$ : 19.9%; gef.: 19.5–20%). Im Vakuum geht der Ammoniak-Gehalt allmählich auf ca. 5.4% zurück, also auf die der obigen Formel entsprechende Menge (ber. für  $1\text{NH}_3$ : 5%). Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird das reine Salz in farblosen Blättchen erhalten, die bei  $217^\circ$  schmelzen. Daß dasselbe Salz aus Triphenylmethyl-amin und wäßriger Perchlorsäure entsteht, wurde durch den Schmp.  $217^\circ$  bewiesen. Durch Natronlauge wird erwartungsgemäß das Amin regeneriert.

Damit sind alle angeblichen Beweise für die Existenz farbloser Carboniumsalze widerlegt; und ebenso ist der Vorschlag W. Diltheys<sup>20)</sup> erledigt, die farblosen Salze als Carbonium-, die farbigen Salze aber als Carbeniumsalze zu bezeichnen.

Endlich ist die Annahme von Lifschitz, daß die Farbe der Carboniumsalze durch Assoziation bedingt sein soll, dahin zu berichtigen, daß die Carboniumsalze zwar in nicht dissoziierend wirkenden Medien assoziiert sind, wie fast alle echten Salze, daß jedoch diese Eigenschaft in keiner Beziehung zu ihrer Farbe steht. So ist nach den Molekulargewichts-Bestimmungen von J. Lifschitz das Trianisylmethyl-perchlorat in kaltem Nitrobenzol stärker dissoziiert als in Aceton, dennoch aber in ersterem tiefer farbig als in letzterem; und obgleich die Perchlorate in Chloroform nach Lifschitz mit rund 150–250% ihrer theoretischen Molekulargewichte stark assoziiert sind, so enthält doch die Lösung des Triphenylmethyl-perchlorats nach A. Hantzsch<sup>21)</sup> höchstens 17% farbiges Salz. Am deutlichsten ergibt sich die Unhaltbarkeit der obigen Ansicht aus den Molekulargewichts-Bestimmungen in absol. Schwefelsäure<sup>22)</sup>. Denn danach sind die Lösungen aller Triphenylmethyl-salze weitgehend dissoziiert, also nicht assoziiert, dennoch aber so intensiv farbig, daß sie sogar wesentlich stärker als alle anderen Lösungen dieser Salze<sup>21)</sup>, also auch als die Chloroform-Lösung des Perchlorats, in der letzteres stark assoziiert ist, absorbieren.

### Zusammenfassung.

Wie schon vor 9 Jahren<sup>23)</sup> ausgesprochen worden ist, existieren in der Triaryl-methan-Reihe nur farblose ester-artige Pseudosalze und farbige echte Salze. Letztere können aber durch Reaktion mit den Lösungsmitteln entweder Lösungs-Gleichgewichte beider Isomeren bilden, oder durch basische Lösungsmittel wie Pyridin in farblose beständige Pyridiniumsalze übergehen. Die irrierte Annahme der Existenz farbloser echter Triaryl-carboniumsalze ist vor allem dadurch entstanden, daß, was von J. Lifschitz nicht erkannt worden ist, die farblosen Triaryl-methyl-rhodanide relativ beständige Pseudosalze sind, die eine Mittelstellung zwischen den gegen Alkohol beständigen Cyaniden und den praktisch völlig alkoholysierten Halogeniden und Perchloraten einnehmen und infolgedessen in konzentrierten Lösungen nur teilweise alkoholysiert sind. — Wohl aber können die echten Triaryl-carboniumsalze Lösungsmittel an ihre Kationen anlagern, deren zentrales C-Atom koordinativ 3-wertig ist. Letztere werden dadurch normal, d. i. tetraedrisch konfiguriert, aber auch gesättigter, und absorbieren deshalb schwächer. Dies gilt z. B. für das gelbe feste Monohydrat des Perchlorats  $[\text{H}_3\text{O} \dots \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{ClO}_4$ . Andererseits können aber auch die farblosen Pseudo-Haloidsalze durch eine entsprechende Addition in echte Salze übergehen, indem sie analog konstruierte farbige Kationen erzeugen. Derartige Salze von der Formel  $[\text{R} \dots \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{Cl}, \text{Br})$  sind in den farbigen

<sup>20)</sup> B. 62, 1834 [1929].

<sup>21)</sup> B. 54, 2598 [1921].

<sup>22)</sup> A. Hantzsch, Ztschr. physikal. Chem. 61, 288 [1908]; Dissertat. W. Geidel, Leipzig 1929.

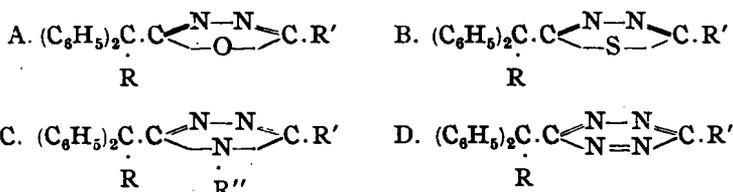
<sup>23)</sup> A. Hantzsch, B. 54, 2573 (1921).

Lösungen der Haloide in Phenol, Blausäure und heißem Eisessig anzunehmen. Aber auch dadurch, daß das Halogen durch Anlagerung von Säuren negativer und dadurch zum Anion wird, können Pseudosalze in echte, tief farbige Salze übergehen. Dies ist z. B. anzunehmen für das oben erwähnte, aus dem gelben Trianisylmethyl-rhodanid durch Anlagerung von Rhodanwasserstoff entstehende intensiv rote Dirhodanid  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{OCH}_3]_2[\text{SCN}, \text{HS} \cdot \text{CN}]'$ , das danach dem bekannten Dimol-Sulfat  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{SO}_4\text{H}, \text{SO}_4\text{H}_2$  analog ist. — Und schließlich wird das rote Additionsprodukt von der empirischen Formel  $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, 6\text{HCl}$  durch gleichzeitige Addition von HCl an das Triphenylmethyl und an das Chlor ein farbiges echtes Salz, etwa von der Formel  $[(\text{HCl})_n \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_n[\text{Cl} \cdot (\text{HCl})_n]'$  geworden sein.

### 177. Helge Aspelund: Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs (II. Mittel.).

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Vor einiger Zeit habe ich mehrere neue, heterocyclische Verbindungen von den Typen A—D dargestellt<sup>1)</sup>: Diese können auch als Triphenyl-methan-



$\text{R} = \text{H}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3, \text{O}-$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2, \text{H}$ .

Derivate aufgefaßt werden, in denen ein Phenyl durch verschiedene heterocyclische Gruppen ersetzt worden ist. Die Analogie dieser Verbindungen mit den Triphenyl-methan-Derivaten und die Abweichungen von diesen wurden näher festgestellt. Die entsprechenden Radikale konnten nicht in fester Form aus den intensiv gefärbten Lösungen isoliert werden, weil sie sich zu schnell umwandeln und die hierbei entstehenden Produkte augenscheinlich ihre Krystallisation verhindern. Die Existenz der Radikale ist jedoch durch eine Reihe von Reaktionen bewiesen, die sie mit den Triarylmethylen gemeinsam haben.

Von diesen Reaktionen sind zu erwähnen: Die Peroxyd-Bildung, welche durch Einwirkung der Luft auf die Radikal-Lösungen zustande kommt; die Entstehung von Hydrochinon-äthern bei der Dehalogenierung einiger Carboniumbromide in Gegenwart von Chinon; die Reduktion der Radikale mit Hydrazobenzol (die bedeutend leichter stattfindet, als die entsprechende Reduktion beim Triphenylmethyl); die typischen Zerfallsprodukte des Furodiazol-Radikals bei der Einwirkung des Lichts.

In diesem Zusammenhang schien es mir von Interesse zu sein, festzustellen, ob eine Ringbildung notwendig ist, um eine Verbindung mit Radikal-Natur zu erhalten, die den früher von mir dargestellten Substanzen entsprechen würde.

<sup>1)</sup> Aspelund, Acta Acad. Aboens. Math. et Phys. V, 1. Åbo, Finnland 1929.