

### Ozon-Spaltung von Diacetyl- $\psi$ -glucal.

In die Lösung von 8 g destilliertem Diacetyl- $\psi$ -glucal in 30 ccm Eisessig wurde Ozon eingeleitet, bis eine entnommene Probe stark verdünnte Brom-Lösung in Eisessig nicht mehr entfärbte. Als dann die Stammlösung mit 30 ccm Wasser und 5 g Phenyl-hydrazin versetzt war, schied sich nach wenigen Stunden eine bald erstarrende Trübung ab, die nach weiteren  $1\frac{1}{2}$  Stdn. ohne Rücksicht auf eine weitere Abscheidung abgesaugt wurde, um eine Verschmierung zu vermeiden. Das abgesaugte Osazon wurde erst aus Methylalkohol, dann aus Pyridin und schließlich aus Alkohol kristallisiert. Ausbeute 0.9 g vom Schmp.  $176^{\circ}$  (korr.), während im Schrifttum  $179^{\circ}$  angegeben ist. Die bescheidene Ausbeute erklärt sich zum Teil aus der notwendigen häufigen Umkristallisation des Osazons.

3.001 mg Sbst.: 7.792 mg  $\text{CO}_2$ , 1.498 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.014 mg Sbst.: 0.423 ccm N ( $22^{\circ}$ , 737 mm, nach Pregl).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$  (238.14). Ber. C 70.55, H 5.93, N 23.52. Gef. C 70.81, H 5.58, N 23.57.

Dasselbe Osazon wurde bei der Behandlung von  $\psi$ -Glucal-methyl-lactolid und von Pentacetyl- $\psi$ -cellobial mit Ozon erhalten.

Das im erstbeschriebenen Versuch erhaltene Glyoxal wurde auch noch als Nitrophenyl-osazon nach A. Wohl und C. Neuberger<sup>6)</sup> gekennzeichnet, das mit alkohol. Kali die charakteristische tiefblaue Färbung gab.

## 25. I. Lifschitz:

### Über die Konstitution farbloser und farbiger Tritan-Derivate.

(Eingegangen am 11. November 1930.)

Untersuchungen über Licht-Absorption, Elektrolyt-Charakter und Molekulargröße von Triphenyl-methan-Derivaten, führten den Verfasser zu einer einfachen und befriedigenden Auffassung der Konstitution dieser Stoffe, die gelegentlich einer Mitteilung mit G. Girbes kurz skizziert wurde<sup>1)</sup>. Danach sind die sog. halochromen Stoffe Molekülverbindungen — allerdings anderer Art als P. Pfeiffer<sup>2)</sup> in seinen bekannten Arbeiten angenommen hatte. Ohne Einführung irgendwelcher neuer Hypothesen lassen sich dann auf Grund der Wernerschen Koordinations-Theorie die physikochemischen Eigenschaften der Tritan-Derivate — insbesondere auch die optischen — in engem Anschluß an die Erfahrung übersehen und erklären.

Eine genaue Formulierung und weitere Begründung dieser Auffassung sollte späteren Mitteilungen vorbehalten bleiben, weshalb denn auch seinerzeit auf eine Kritik der wichtigsten neueren Theorie der Halochromen, derjenigen von A. Hantzsch, verzichtet und nur kurz auf die Unhaltbarkeit der Anschauungen W. Diltheys hingewiesen wurde.

Daß selbst die vorläufigen Mitteilungen über ein soviel bearbeitetes und umstrittenes Problem Kritik herausfordern würden, war zu erwarten. Mit Bedauern muß ich aber feststellen, daß die bisherigen Angriffe gegen meine Ausführungen entweder überhaupt nicht berechtigt sind, oder aber

<sup>1)</sup> B. **33**, 3107 [1900].

<sup>1)</sup> B. **61**, 1463 [1928].

<sup>2)</sup> A. **383**, 121 [1911]; s. a. Organische Molekülverbindungen (Stuttgart, 1927).

Einzelfragen von untergeordneter Bedeutung betreffen. Der wesentliche Inhalt der neuen Auffassung wird kaum berührt, umso mehr aber beim Fernerstehenden der Eindruck erweckt, daß wir bekannte Tatsachen übersehen, bestimmte Versuchs-Ergebnisse überschätzt, wohlbegründete Theorien verworfen hätten. Es möge deshalb im nachfolgenden zunächst gezeigt werden, weshalb die Theorien von A. Hantzsch und — soweit noch notwendig — von W. Dilthey abgelehnt werden müssen. Sodann möge die neue Auffassung, unter Mitteilung neuer Beobachtungen, kurz entwickelt und begründet und endlich eine Reihe spezieller Einwürfe zurückgewiesen werden.

### I. Die Theorie von A. Hantzsch.

Die Frage, die immer wieder zu Forschung und Spekulation an Tritan-Derivaten gereizt hat, ist wesentlich die nach der Konstitution der „halochromen Carboniumsalze“<sup>3)</sup>. Es ist das bleibende Verdienst von A. Hantzsch, ausführlich und anscheinend endgültig bewiesen zu haben, daß die Stoffe  $Ar_3C.X$  zwei optisch, und darum auch konstitutiv, scharf geschiedenen Reihen angehören können, zwischen denen kein optischer Übergang besteht. Die Tritan-Derivate zeigen also in Lösung entweder mehr oder weniger stark ein typisches Carboniumband, das bei den verschiedenen Derivaten desselben Tritanols stets bei ungefähr derselben Wellenlänge liegt, oder sie zeigen nur eine Ultraviolett-Absorption, ähnlich der des Triphenyl-methans selbst. Die beiden Reihen sind also nicht nur graduell, sondern prinzipiell konstitutiv verschieden.

Über die Art dieser Verschiedenheit gibt aber die spektroskopische Vergleichung beider Reihen zunächst keine Auskunft. Die farbigen Derivate könnten danach ebenso gut Molekülverbindungen, assoziierte Komplexe, Einlagerungsverbindungen, wie Isomere der farblosen Formen, z. B. im Sinne von A. Hantzsch, sein. Die auffallende spektroskopische Analogie der Halochromen mit zahlreichen echten Molekülverbindungen (Chinhydrone, *meri*-chinoide Stoffe, Säure- und Metallchloridverbindungen ungesättigter Ketone und Chinone) scheint allerdings von vornherein für die erstgenannte Auffassung zu sprechen<sup>4)</sup>. Immerhin konnte die Möglichkeit einer Isomerie beider Reihen nicht ohne weiteres abgelehnt werden. Soll aber diese Isomerie bewiesen werden, so ist zunächst zu zeigen, daß farblose und farbige Tritan-Derivate im allgemeinen dieselbe Molekulargröße besitzen. Solange dieser Nachweis nicht eindeutig geführt ist, fehlt für die Annahme einer Isomerie jede Grundlage.

Nun begegnet die Führung dieses Nachweises allerdings sehr bedeutenden Schwierigkeiten. Kein einziger Stoff  $Ar_3C.X$  ist bisher zugleich in der farblosen und der farbigen Form isoliert worden. Die meisten farbigen Produkte enthalten einen Überschuß an Säure oder sind nur in Additionsverbindungen zu isolieren. Man ist im wesentlichen auf die neutralen Perchlorate  $Ar_3C.ClO_4$  als wohlcharakterisierte Vertreter der farbigen Reihe angewiesen<sup>5)</sup>. Auch

<sup>3)</sup> Auf die Frage nach der Konstitution der Tritan-Farbstoffe kommen wir weiterhin noch kurz zurück.

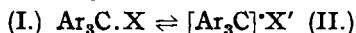
<sup>4)</sup> s. Lifschitz, H. Lourié, J. Zimmermann u. G. ten Bokkel Huinink, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 48, 269, 403, 654 [1924]; Lifschitz, *Spektroskopie und Colorimetrie* (Leipzig 1927).

<sup>5)</sup> Auf die Molargewichts-Bestimmungen in absol. Schwefelsäure kommen wir später zurück; sie geben kein eindeutiges Ergebnis im obigen Sinne.

diese lösen sich mit sehr verschieden starker Farbe, öfters in ungenügendem Maße, in organischen Medien. Diese Lösungen sind vielfach zersetzlich, sowie empfindlich gegen Spuren von Feuchtigkeit. Hydrolyse und Solvolyse, Verbindungsbildung mit Molekülen des Mediums bringen weitere Schwierigkeiten, die auch durch hohe Methoxyl-Substitution nicht behoben werden können. Systematische Untersuchungen über die Molargröße farbloser und farbiger Tritan-Derivate lagen daher bis vor kurzem nicht vor. Da aber derartige Messungen für die Beurteilung der Konstitution unserer Stoffe unbedingt erwünscht waren, haben G. Girbes und der Verfasser eine erste derartige Versuchsreihe ausgeführt. Ausdrücklich wurde bei deren Publikation bemerkt, daß die erhaltenen Daten keineswegs als abschließend oder völlig ausreichend betrachtet wurden.

Bei dieser ersten Untersuchung ergab sich nun, daß in den farblosen Lösungen stets einfache, in den farbigen aber, insbesondere bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation, wesentlich zu hohe, bzw. mehrfache Molargrößen zu beobachten sind. Auf einige scheinbare Ausnahmen kommen wir weiterhin (S. 170) zurück. Nach Hantzsch und Burawoy<sup>6)</sup> soll überhaupt wenig Aussicht bestehen, in den farbigen Lösungen, die ja Salze enthalten, jemals einfaches Molargewicht zu beobachten, da die meisten starken binären Elektrolyte in den benutzten Medien stark assoziiert zu sein pflegen. Der Nachweis einer Isomerie der farblosen und der farbigen Tritan-Derivate würde dann überhaupt nicht zu erbringen sein. Jedenfalls findet ihre Annahme aber in den bisherigen Beobachtungs-Ergebnissen keinerlei Stütze und ist damit unwahrscheinlicher geworden als zuvor. Versucht man trotzdem, an ihr festzuhalten, so ergibt sich mit A. Hantzsch überdies die Notwendigkeit, eine ganz besondere Isomerie-Art anzunehmen.

Nach A. Hantzsch sollen nämlich isomere Stoffe bestehen können, die sich konstitutiv nur dadurch unterscheiden, daß in dem einen Isomeren eine bestimmte Bindung durch Covalenz, im zweiten durch Elektrolvalenz zuwege gebracht wird. In den Lösungen der Tritan-Derivate im besonderen soll ein Gleichgewicht der beiden Formen:



bestehen, dessen Lage wesentlich durch das Lösungsmittel und (in Lösung) durch die Temperatur bestimmt ist. Die festen Stoffe haben entweder die Konstitution I oder II. Es wird sonach bei den Tritan-Derivaten dieselbe Isomerie-Art angenommen, die A. Hantzsch bekanntlich seiner Theorie der Carbonsäuren einerseits, der echten und *pseudo*-Oniumsalze (Ammonium-, Oxonium-, Sulfonium-, Phosphoniumsalze usw.) zugrunde gelegt hat.

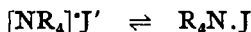
Ob eine derartige Polaritäts- oder Valenz-Isomerie an sich bestehen könnte, braucht hier nicht untersucht zu werden. Ihre Annahme ist aber auf keinem der erwähnten Gebiete zur Erklärung der Erscheinungen unbedingt erforderlich gewesen. In der Tatsache, daß die Anschauungen von A. Hantzsch die beobachteten Verhältnisse vielfach oder selbst stets ebensogut darzustellen erlauben wie die hypothesen-freieren Auffassungen von K. Fajans, H. v. Halban u. a., liegt noch kein Beweis für die Theorien von A. Hantzsch. Eine Abwägung der Schwierigkeiten und Vorzüge, des Wertes beider Standpunkte für die Theorie der Säuren liegt außerhalb

<sup>6)</sup> B. 63, 1181 [1930].

des Rahmens vorliegender Mitteilung<sup>7)</sup>. Bei den unseren Carboniumsalzen nach Hantzsch eng analogen Ammonium- und Oxoniumsalzen kann vollends von einem Isomerie-Beweis der gelben und farblosen Formen nicht gesprochen werden.

Auf den grundlegenden Nachweis der gleichen Molargröße wurde dort, wegen der zu erwartenden Assoziation, von vornherein verzichtet, obschon doch die gelben Formen der Ammoniumsalze nach Hantzsch *pseudo*-Salze sein sollten, von denen gewiß nicht ohne weiteres, wie von echten Salzen, zu erwarten war, daß sie in organischen Medien assoziiert sein würden. Die monomolare Natur der farblosen echten Salze mag als genügend wahrscheinlich gelten. Wie aber Hantzsch als Beweise dafür, daß die gelben Formen „*pseudo*-Salze“, nicht polymer, sein sollen, anführen kann, daß sie sich aus den homogenen, farblosen Salzen beim Erwärmen bilden, daß sie auch in Chloroform-Lösung durch die Temperatur begünstigt werden, und daß die Umwandlung ein Zeit-Phänomen ist, scheint kaum verständlich. Ob bei steigender Temperatur Assoziation oder Dissoziation auftritt, hängt offenbar nur davon ab, ob die Assoziation von Energie-Aufnahme oder -Abgabe begleitet ist. Die bei höherer Temperatur stabile Verbindung ist die energie-reichere. Ob sie übrigens mit der bei tieferer Temperatur stabilen isomer oder polymer ist, oder sich sonstwie von dieser unterscheidet, hat damit gar nichts zu tun. Zeitlich relativ langsame Umwandlung kann aber ebensogut zu isomeren, wie zu polymeren oder komplexen Verbindungen führen.

Andererseits widersprechen die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung in geradezu entscheidender Weise der Annahme einer Isomerie. Es zeigt sich nämlich, daß auch in nicht dissoziierenden Medien, wie Chloroform, in denen ein Gleichgewicht z. B.:



farbloses echtes Jodid    farbiges *pseudo*-Jodid

bestehen soll, das Beersche Gesetz nicht gilt. Hantzsch selbst bemerkt, daß danach ein Gleichgewicht zwischen Formen verschiedener Molargröße vorliegen müßte, lehnt aber diese klare Folgerung ab, da er — in der oben skizzierten Weise — die Isomerie bewiesen haben will. Zur Erklärung der groben Abweichungen von Beers Gesetz wird vielmehr die zumindest äußerst unwahrscheinliche Annahme gemacht, daß die aktive Masse des Lösungsmittels (Chloroform) selbst bei Verdünnungen zwischen 0.0077- und 0.00077-molar bzw. 0.0086- und 0.00086-molar nicht konstant sei. Das Medium wirke hier auch chemisch. Übrigens dürfte es dann m. E. doch auch in den Formeln nicht glatt weggelassen werden, eine einfache Solvat-Bildung (Polarisation der Lösungsmittel-Moleküle) kann doch nicht als diese „chemische“ Wirkung in Frage kommen<sup>8)</sup>.

<sup>7)</sup> s. die zahlreichen Mitteilungen von A. Hantzsch und besonders H. v. Halban zu diesem Thema.

<sup>8)</sup> Eine eingehendere weitere Diskussion der Theorie dieser Oniumsalze liegt außerhalb des Rahmens vorliegender Betrachtung. Die Verhältnisse bei diesen Verbindungen sind in vieler Hinsicht recht verwickelt. So beobachtet Hantzsch in Wasser geringe, aber mit der Konzentration zunehmende, in organischen Medien mit ihr aber abnehmende Mengen *pseudo*-Ammoniumsalz. Eine weitere Untersuchung des Gebietes scheint durchaus noch wünschenswert.

Bei den Carboniumsalzen tritt der Auffassung von Hantzsch bemerkenswerterweise dieselbe Schwierigkeit — aber gerade im umgekehrten Sinne — entgegen. Bei dem hier in dissoziierenden Medien angenommenen Gleichgewicht:  $\text{Ar}_3\text{CX} \rightleftharpoons [\text{Ar}_3\text{C}]^+ + \text{X}'$  sollte offenbar das Beersche Gesetz nicht gelten. Statt dessen stellt Hantzsch selbst fest, daß z. B. alle Perchlorat-Lösungen „dem Beerschen Gesetz und nicht dem Massenwirkungsgesetz“ folgen. Gleichgewichte, die dem Massenwirkungsgesetz nicht folgen, bestehen, soweit dem Verfasser bekannt, bisher in der physikalischen Chemie nicht. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist daher ein klarer optischer Beweis, daß auch hier die Isomerie-Hypothese versagt.

Nur beiläufig sei auf eine andere Schwierigkeit hingewiesen. In den farbigen Carboniumsalzen ist — wie Hantzsch ausführlich zu begründen versucht — die Koordinationszahl des Kohlenstoffs 3. Trotzdem muß auch dieser Forscher etwa in den Phenol-Lösungen, aber auch in anderen Fällen, Verbindungen  $[\text{Ar}_3\text{C} \dots \text{R}]\text{X}$  annehmen. Der Ligand muß aber an dem Carbinol-Kohlenstoff sitzen, denn Tetraphenyl-methan, Tritylcyanid usw. geben keine derartigen Anlagerungsverbindungen. Hier ist also, wie übrigens im Tetraphenyl-methan z. B. auch, die Koordinationszahl des Kohlenstoffs trotzdem offenbar vier. Umgekehrt muß in den *pseudo*-Ammoniumsalzen dem Stickstoff die ganz unwahrscheinliche Koordinationszahl 5 (es sind 5 Gruppen direkt an N gebunden) zuerteilt werden. Die Bemerkung, daß in den C- und N-Oniumsalzen das Zentralatom eben in einem anomalen Bindungszustand sei, ist offenbar nichts anderes als das Geständnis, daß keine Erklärung zu geben ist<sup>9)</sup>.

Es ist überhaupt eine augenfällige Schwäche der Ausführungen von A. Hantzsch, daß der bestimmende Einfluß der Lösungsmittel auf die Lage des Gleichgewichtes, die Stabilität der farbigen Form, die Isomerisation bei steigender oder sinkender Temperatur<sup>10)</sup> in den Formeln I und II keinerlei Ausdruck findet. Im Gegensatz zu der weiter unten entwickelten Auffassung im Sinne A. Werners, die, unter Verzicht auf hypothetische Isomeren, den Einfluß des Mediums ohne weiteres verständlich macht, fehlt bei der Formulierung von Hantzsch jede Erklärung für die eigenartige isomerisierende Wirkung. Wir werden sehen, daß auch die übrigen Schwierigkeiten der Theorie verschwinden, wenn man die Isomerie-Hypothese fallen läßt. Vorerst mögen noch kurz die Beweise für die Hypothese betrachtet werden, die sich nach A. Hantzsch aus optischen, elektrischen und chemischen Beobachtungen ergeben sollen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß aus dem Verlauf der Absorptionsspektren an sich und allein — sogar ohne Kenntnis der Molargrößen — niemals die Isomerie zweier Stoffe, geschweige denn die Art dieser Isomerie abgeleitet werden kann. Man kann nur — wie das Hantzsch auch getan hat — zeigen, daß die farblosen und die farbigen Tritan-Derivate zwei optisch und konstitutiv scharf geschiedenen Reihen angehören. Die erwähnte Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist mit der Annahme von Isomerie sogar unvereinbar. Von einem optischen Beweise der Isomerie kann

<sup>9)</sup> Auf weitere Schwierigkeiten der Theorie werden wir bei späteren Gelegenheiten hinzuweisen haben.

<sup>10)</sup> Nach Walden entfärben sich bei genügender Abkühlung wohl die Lösungen der Perchlorate in Chloroform oder Aceton, nicht aber die festen Salze; die Entfärbung ist nur möglich unter Mitwirkung des Lösungsmittels!

somit keine Rede sein. Daß die grundsätzlich unzutreffende<sup>11)</sup> optische Bestimmung des Gleichgewichtes aus der Lage der Absorptionskurven, also annähernd spektralphotometrisch einerseits, aus colorimetrischen Messungen andererseits, zum gleichen Ergebnis führt, ist durchaus selbstverständlich. Bei richtiger Ausführung und günstigen Verhältnissen müssen beide Methoden stets übereinstimmende Daten ergeben, sie sind ja nur zwei Ausführungsarten derselben Bestimmungsweise.

Aus der Tatsache, daß manche Lösungen der Tritan-Derivate elektrolytisch leiten, kann ebenfalls nur geschlossen werden, daß sie einen Elektrolyten enthalten, dessen Konstitution aber weiterhin, z. B. durch Überführungsversuche u. a., aufzuklären bleibt. Die mitgeteilten Daten zeigten denn auch weder, daß überall „derselbe Komplex“ als Ion anwesend ist, noch, daß das Kation der Tritylsalze  $[\text{Ar}_3\text{C}]^+$  ist, sondern lediglich, daß die leitenden Lösungen mehr oder weniger große Mengen eines starken, meist farbigen Elektrolyten (Salzes) enthalten<sup>12)</sup>.

Die chemischen Beweise der Komplexformel  $[\text{Ar}_3\text{C}]\cdot\text{X}'$  endlich lassen sich ebensogut für jede andere Komplexformel, z. B.  $[\text{Ar}_3\text{C}\dots\text{R}]\cdot\text{X}'$  mit benzoidem oder chinoidem Kation und beliebigem Liganden R, ins Feld führen. Sicher ist lediglich, daß die Ablösung von X als freies Ion verschiedene chemische Erfahrungen erklärt, ein Isomerie-Beweis ist aber auch hier nicht zu führen.

Die Theorie von Hantzsch ist aber nicht nur mit einer Reihe von Beobachtungs-Tatsachen im Widerspruch, ihre Grundannahme nicht zu beweisen, sie erweist sich auch völlig außer stande, gerade die augenfälligste und charakteristischste Eigenschaft der halochromen Salze zu erklären, nämlich deren eigenartige Licht-Absorption. Zwei Isomere der Formeln I  $\text{Ar}_3\text{C}\cdot\text{X}$  und II  $[\text{Ar}_3\text{C}]\text{X}$  würden sich spektroskopisch sicherlich, wenigstens in bestimmten Spektralgebieten, unterscheiden. Wie und bei welchen Wellenlängen ist allerdings ohne weiteres m. E. nicht vorauszusagen, keineswegs aber kann man erwarten, daß II intensiv farbig sein und ein Absorptionsband zeigen sollte, das dem der Farbstoffe, der *meri*-chinoiden und Molekülverbindungen so überraschend analog ist.

Der Salz-Charakter der Verbindungen II kann an sich offenbar weder Farbigkeit, noch selbst stärkere Absorption derselben gegenüber den „Isomeren“ I bedingen. Farbigkeit ist keine Eigenschaft von Salzen. Bei den verschiedenen, von Hantzsch untersuchten Salzarten sind denn auch bald die echten, bald die *pseudo*-Salze farbig und stärker absorbierend<sup>13)</sup>. Der Übergang der Covalenz C·X in eine Elektrovalenz  $\text{C}]\cdot\text{X}'$  bedeutet keine Schwächung oder Lockerung dieser Bindung, sondern lediglich eine Änderung der Bindungsart.

Niemand wird die Elektrovalenz-Bindung für schwächer, weniger ab-sättigend ansehen wollen, als die Covalenz-Bindung. Das zentrale Kohlenstoffatom in  $[\text{Ar}_3\text{C}]\cdot\text{X}'$  ist demgemäß nach dem Ionogen-werden seiner Bindung an X mindestens genau so gesättigt wie vorher.

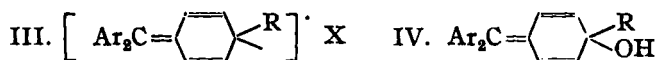
<sup>11)</sup> s. weiter unten S. 173.

<sup>12)</sup> Es besteht denn auch, entgegen den Forderungen der Theorie von A. Hantzsch, kein Parallelismus zwischen Farbe und Leitvermögen, worauf wir weiterhin noch zurückkommen werden.

<sup>13)</sup> So sind die *pseudo*-Ammoniumsalze farbig, die echten farblos, bei den Carboniumsalzen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt; s. A. Hantzsch, B. 52, 1588 (1919).

Daß der positiv geladene Rest  $\text{Ar}_3\text{C}^+$ , dessen Koordinationssphäre ja nicht völlig erfüllt ist, noch Solvate, Anlagerungsverbindungen<sup>14)</sup> usw. bilden kann, darf hierüber nicht hinwegtäuschen. An dem Zentralatom sind keine Valenz-Elektronen, keine freien, echten Valenzen mehr verfügbar. Es kann jedoch noch, kraft seiner Ladung, polarisierend auf deformierbare Moleküle wirken und sie durch seine Feldkraft halten. I und II werden sich also vermutlich nicht sehr bedeutend und wohl nur im kurzwelligeren Ultraviolett unterscheiden<sup>15)</sup> können.

Eine Erklärung der Absorption der Halochromen durch Abänderung der Formel II zu der chinoliden III hat A. Hantzsch selbst, m. E. mit Recht, abgelehnt. Diphenyl-chinole (IV) werden zwar gewiß farbig sein,



keineswegs aber farbstoff-artig absorbieren<sup>16)</sup>. Nicht das Fuchson selbst, sondern dessen Molekülverbindungen sind den Halochromen optisch analog<sup>17)</sup>. Für das Chinol-C-Atom in III gelten übrigens ganz dieselben Betrachtungen wie für das zentrale C-Atom in II, die ionogene Valenz wird an sich keine wesentlichen optischen Erscheinungen bedingen können. Die Halochromen, wie die Farbstoffe absorbieren typisch andersartig sowohl als freie Chinone, wie als echte Chinole.

Die hoffnungslose Schwierigkeit, auf die somit die Isomeren-Theorie bei der Erklärung der Licht-Absorption stößt, hat vielleicht auch W. Dilthey gefühlt und darum durch eine ad hoc eingeführte, physikalisch aber unmögliche Hypothese einen Ausweg zu finden gesucht. Danach soll beim Übergang zum echten Salz<sup>18)</sup>  $[\text{Ar}_3\text{C}] \cdot \text{X}'$  am Methan-Kohlenstoff eine „koordinative Lücke“ bleibend entstehen und dieses nunmehr „ungesättigtere“ Atom den Chromophor der Halochromen u. a. darstellen.

Auf die Unhaltbarkeit der Annahme koordinativer Lücken, die auch vom Wernerschen Standpunkte unbedingt abzulehnen ist, wurde bereits hingewiesen<sup>19)</sup>. Die von A. Hantzsch notwendigerweise geforderte koordinative Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs ist unwahrscheinlich, widerspricht einer Reihe von Beobachtungen, führt zu Schwierigkeiten statt zu

<sup>14)</sup> Auch bei der Addition von  $\text{SnCl}_4$ , Säuren usw. an ungesättigte Ketone ist nicht der allfällige Salz-Charakter des Anlagerungsproduktes maßgebend für die Intensität der Absorption oder ihre Verschiebung in das Sichtbare. Die letztere tritt vielmehr lediglich bei aromatischen Ketonen (Benzal-aceton, Dibenzal-aceton usw.) auf, die sich zu chinoiden Formen umlagern können. Bei dem rein aliphatischen Phoron, bei dem eine solche Umlagerung unmöglich ist, besteht der optische Effekt der Anlagerung ausschließlich in einer enormen Verstärkung der langwelligeren Bande, ohne daß das Absorptionsmaximum verschoben wird; s. hierüber Ausführlicheres l. c. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43** und Spektroskopie.

<sup>15)</sup> Absorptionsbeiträge von Liganden sind nach der Formel von Hantzsch nicht zu berücksichtigen, da die Koordinationszahl von Kohlenstoff 3 ist.

<sup>16)</sup> Über die Licht-Absorption von Chinolen s. unsere Mitteilungen im Rec. Trav. chim. Pays-Bas.

<sup>17)</sup> A. Hantzsch, B. **54**, 2584 [1921], s. a. die weiter unten mitgeteilten Versuche.

<sup>18)</sup> Immer wieder betont Hr. Dilthey, daß die Halochromen Salze sind, was seit v. Baeyer niemand bezweifelt oder übersehen hat, aber mit den spektroskopischen Eigenschaften zunächst gar nichts zu tun hat.

<sup>19)</sup> Lifschitz u. Girbes, l. c.

einer Erklärung, ist aber bei weitem nicht so unmöglich wie die Annahme koordinativer Lücken an einem durch sie ungesättigten, geladenen Atom, die weder Lösungsmittel noch Lösungsgenossen füllen wollen.

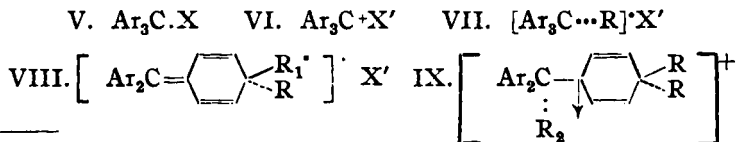
Abgesehen davon wurde bereits gezeigt<sup>20)</sup>, daß das Carbinol-Kohlenstoffatom nicht als Chromophor der Carboniumsalze in Betracht kommen kann. Seine Anwesenheit ist für das Zustandekommen farbstoff-artiger Absorption nicht notwendig<sup>21)</sup>. Seine vierte Valenz ist weder schwach, noch ungenügend abgesättigt<sup>22)</sup>. Vor allen Dingen aber besitzt dieses Atom überhaupt keine freien, beweglichen Elektronen, deren Schwingungen oder Sprünge im sichtbaren Spektrum wirksam sein könnten. Auch die Diltheyschen Hypothesen erlauben somit keine Erklärung der optischen Eigenschaften und keine Rettung der Isomeren-Theorie<sup>23)</sup>.

Zusammenfassend kommen wir daher zu dem Schluß, daß die Auffassung von A. Hantzsch nicht nur von unbewiesenen Annahmen ausgeht und zu mannigfachen Widersprüchen mit der Erfahrung und zu Schwierigkeiten führt, sondern auch insofern nicht ausreichend ist, als sie gerade bei der Erklärung der augenfälligsten und wichtigsten Eigenschaft der Carboniumsalze, ihrer so charakteristischen Licht-Absorption, versagt. Ohne die Verdienste von A. Hantzsch um das Gesamtgebiet oder seine geistvollen Darlegungen im einzelnen gering zu achten, müssen wir seine Theorie — und erst recht die Spekulationen von W. Dilthey — ablehnen. Selbst wenn die nunmehr zu entwickelnden, einfachen Auffassungen bei den stetigen Fortschritten der experimentellen Erkenntnis einmal durch neuartige Anschauungen sollten abgelöst werden müssen, wird man auf die besprochenen Theorien kaum zurückgreifen können.

## II. Die Halochromen als Molekülverbindungen.

Zur Erklärung der Eigenschaften farbloser und farbiger Tritan-Derivate gehen wir von der experimentell gesicherten Tatsache aus, daß wenigstens in einer größeren Anzahl der Verbindungen  $Ar_3C \cdot X$  die C · X-Bindung ionogen, d. h. heteropolarer Natur, ist (VI). Ob überdies noch isomere, rein homöopolare Stoffe V bestehen oder nicht, ist für die nachfolgende Ausführungen bedeutungslos.

Demgemäß können die Verbindungen VI, im Einklang mit den bewährten Anschauungen A. Werners und in vollster Analogie mit Beispielen



<sup>20)</sup> ebenda.

<sup>21)</sup> s. die Bemerkungen in der Arbeit des Verfassers und G. Girbes, sowie Lifschitz, Spektroskopie und Colometrie (Leipzig 1927).

<sup>22)</sup> Auch H. Kauffmann sieht in seinen neueren Arbeiten den Chromophor der Carboniumsalze nicht mehr im Carbinol-Kohlenstoffatom, sondern im cyclostatischen C-Atom des Tritans; s. B. 52, 1422 [1919], 54, 795 [1921] u. ff., ferner Lifschitz, Spektroskopie.

<sup>23)</sup> Auf weitere Einzelheiten der Theorien von A. Hantzsch u. W. Dilthey braucht an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden; ich verweise auf die schon in den Fußnoten 1 und 4. zitierten Abhandlungen, auf den allgemeinen Teil der Dissertation von G. Girbes, Groningen 1928 (holländisch) und gelegentliche Hinweise im folgenden.



der anorganischen Komplex-Chemie, unter Einlagerung passender Liganden R in Elektrolyte VII, echte Komplexsalze, übergehen, deren nunmehr freie Ionen als solche beständig sein oder weiteren Umwandlungen anheimfallen können<sup>24)</sup>.

So kann einerseits das Anion X' sich solvatisieren, oder mit passenden Neutral-Molekülen, z. B. Metallhalogeniden, Met Y<sub>n</sub>, Komplex-Ionen (Met Y<sub>n</sub>, X<sub>n</sub>) bilden. Andererseits können sich die Kationen der Salze VII zu den chinoiden Isomeren VIII umlagern, den eigentlichen Muttersubstanzen der „halochromen“ Carbonium-Ionen. Als chinoiden Verbindungen<sup>25)</sup> sind dieselben nämlich befähigt, in ähnlicher Weise und mit denselben Arten von Liganden intensiv farbige Molekülverbindungen zu bilden, wie die Chinone, Chinon-imine und ungesättigten Ketone<sup>26)</sup>. Die so gebildeten Verbindungen des allgemeinen Typus IX sind offenbar konstitutiv den merichinoiden Verbindungen, Farbstoffen, Chinhydronen usw. konstitutiv analog. Im besonderen kann auch hier R<sub>2</sub> ein Molekül der benzoiden Verbindung VI bzw. VII sein; die so durch Autokomplexbildung entstandene Molekülverbindung entspricht dann dem Benzochinhydron und den Wursterschen Farbstoffen bezüglich des „verteilt chinoiden“ Charakters.

Ob Verbindungen der Formeln VII und VIII in festem Zustande zu isolieren, in Lösung nachzuweisen sind, ist dabei grundsätzlich bedeutungslos. Sie können bestehen, brauchen aber weder so beständig zu sein, daß sie rein darstellbar oder mehr als ephemere Zwischenformen selbst in Lösung sein müssen. Im einzelnen werde immerhin noch bemerkt, daß zu den Verbindungen V unzweifelhaft Triphenyl-methan, die Tritylcarbinol-ester, Tetraphenyl-methan u. a. gerechnet werden müssen. Alle Verbindungen dieser Reihe sind, sofern sie keine besonderen Chromophore enthalten, farblos und absorbieren auch im Ultraviolett (oberhalb 2500 Å.-E.) wenig charakteristisch.

Zu den Verbindungen VI müssen die Tritylhalogenide, -rhodanide und ähnliche, in dissoziierenden Medien elektrolytisch leitende Stoffe gerechnet werden, insbesondere wohl auch die nicht isolierten, aber bei tiefen Temperaturen in Lösung vorhandenen, farblosen Tritylperchlorate<sup>27)</sup>. Auch diese Verbindungen sind farblos und absorbieren nicht wesentlich charakteristischer als die Verbindungen V.

Auch die Verbindungen VII werden, sofern keine Absorptionsbeiträge des Liganden R hinzukommen, bei Abwesenheit besonderer Chromophore farblos sein und den vorigen ähnlich absorbieren. Auf die Frage, in welchem Umfange diese Verbindungen beständig und nachweisbar sind, kommen wir noch zurück.

Zu den Verbindungen VIII, die den Diphenyl-chinolen ähnlich konstituiert sind, und darum farbig erscheinen und kräftig selektiv bei kürzeren Wellen des sichtbaren Gebietes absorbieren, gehören vermutlich die gelben

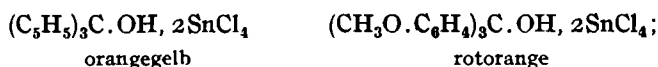
<sup>24)</sup> Aus den Lösungen solcher Elektrolyte können natürlich unter Umständen die von Lösungsmittel freien Stoffe auskristallisieren. Analoge Fälle sind in der anorganischen Komplex-Chemie wohlbekannt.

<sup>25)</sup> Über Chinone und den Begriff „chinoid“ s. Lifschitz, Lourié usw. l. c. Rec. Trav. chim. Pays-Bas, ferner Lifschitz, Spektroskopie und Colorimetrie.

<sup>26)</sup> Über die Analogien von Ketonen und Chinonen s. ebenda.

<sup>27)</sup> s. hierzu Fußnote 10 und weiter unten Fußnote 41.

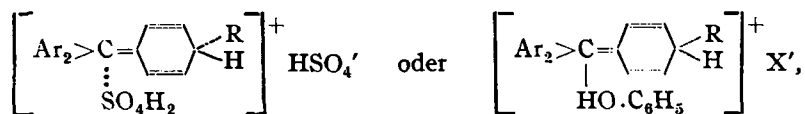
Hydrate der Tritelperchlorate<sup>28)</sup> und möglicherweise die Zinntetrachlorid-Verbindungen der Carbinole<sup>29)</sup> der empirischen Formeln:



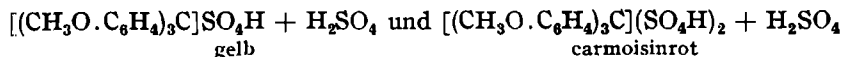
das experimentelle Material hierüber ist indes noch zu gering. Die Formel VIII kommt den zahlreichen, sog. halochromen Verbindungen mit typisch farbstoff-ähnlicher Absorption zu.

Die obigen Darlegungen enthalten keinerlei neue oder besondere Annahmen, die zu beweisen wären. Es bleibt nur zu zeigen, daß die Durchführung unserer Auffassung keinen Schwierigkeiten begegnet, daß sie die Beobachtungen zwanglos zu erklären und allgemeineren Zusammenhängen einzugliedern vermag.

Hierzu sei zunächst bemerkt, daß alle bisher ausgeführten Molargewichts-Bestimmungen zu Ergebnissen geführt haben, die mit unserer Auffassung im vollsten Einklang stehen. In den farblosen Lösungen wurden stets auf monomolare bzw. dissoziierte Verbindungen passende Werte gefunden; in den Chloroform-Lösungen der neutralen Perchlorate, in denen die Farben nur durch *meri*-chinoid-artige Autokomplexbildung verursacht sein kann, ergab sich mehrfaches und mit der Konzentration steigendes Molargewicht. Andererseits findet man in Medien wie absol. Schwefelsäure<sup>30)</sup>, Phenolen<sup>31)</sup> usw., die auch mit Chinonen tiefarbige Molekülverbindungen bilden und darum z. B. Komplex-Ionen:



enthalten, nur etwa 50–60% des einfachen Molargewichts der anwesenden Molekülverbindung. Daß die Lösungen in absol. Schwefelsäure derartige Verbindungen enthalten müssen, geht übrigens ganz unabhängig aus der Tatsache hervor, daß solche Verbindungen in einer Reihe von Fällen direkt isoliert werden konnten. Es sei nur an die bereits von v. Baeyer beschriebenen Verbindungen:



erinnert, die gleichzeitig den entscheidenden Einfluß der Zusammensetzung auf die Farbe illustrieren. Auf die Ergebnisse in Nitro-benzol-Lösung kommen wir noch kurz zurück.

Auch die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in verdünnten halochromen Lösungen ist nicht überraschend. Denn nach unserer Auffassung enthalten

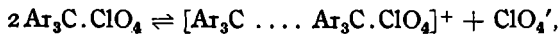
<sup>28)</sup> K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, B. **42**, 4858 [1909]; vielleicht gehört hierher auch das gelbe Sulfat des Trianisyl-carbinols von v. Baeyer, B. **38**, 1164 [1905].

<sup>29)</sup> Weltzien, Mich u. Hess, A. **433**, 252 [1923].

<sup>30)</sup> A. Hantzsch, Ztschr. physikal. Chem. **61**, 288 [1908].

<sup>31)</sup> W. Dilthey, Alfuß u. Neuhaus, B. **62**, 2738 [1929]. Zu bemerken ist aber, daß sich Lösungen von Halochromen in Phenolen bereits bei Zimmer-Temperatur langsam zersetzen, worauf v. Baeyer bereits hingewiesen hat; vergl. B. **42**, 2631 [1909].

diese entweder einen starken Elektrolyten (z. B.  $H_2SO_4$ , Phenol-Lösungen), der mit seinen Ionen im sichtbaren Spektralgebiet optisch identisch ist, oder ein Gleichgewicht:

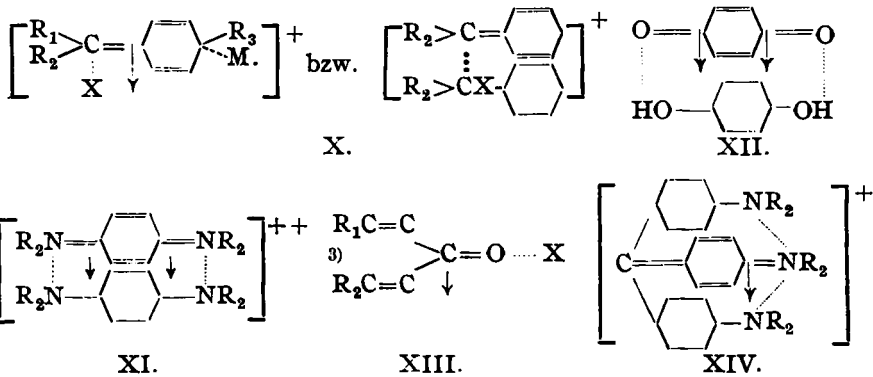


das durch Änderung der Konzentration nicht beeinflußt wird. In Lösungen der Perchlorate in nicht dissoziierenden Medien wird bei genügender Konzentration aller Erfahrung nach das Beersche Gesetz kaum gelten können. Messungen liegen hier nicht vor, aber die nachgewiesenen Änderungen der Molargröße mit der Konzentration lassen auch optisch kein anderes Ergebnis erwarten.

Gerade durch Beibehaltung der bereits von A. Werner angenommenen und seither geltenden Koordinationszahl 4 für den Kohlenstoff und ohne die gezwungenen Ableitungen von A. Hantzsch erweist es sich also als möglich, den bestimmenden Einfluß der Lösungsmittel auf die Farbe der Trityl-Verbindungen zu verstehen. Einlagerung ist der erste notwendige Schritt zur Bildung farbiger Formen, Anlagerung, unter Bildung von Molekülverbindungen chinoider Ionen, der letzte. Wo letzterer nicht möglich ist und Autokomplexbildung auftritt, liegt der Grund immer noch in der Natur des Mediums, das hier dieselbe Indifferenz und Neigung zur Bildung assoziiert gelöster Stoffe zeigt, die ihm auch sonst eigentümlich ist.

Einerseits verschwindet somit eine ganze Reihe von Schwierigkeiten im Lichte der neuen Auffassung, andererseits ergibt sich ein zwangloses Verständnis der optischen Eigenschaften der „Halochromen“. Sind diese farbigen Trityl-Derivate Molekülverbindungen chinoider Formen, so müssen sie offenbar auch Absorptionsspektren liefern, die denen anderer chinoider bzw. *meri*-chinoider Stoffe und ungesättigter Ketone mit gekreuzt-konjugierter Struktur äußerst ähnlich sind<sup>33)</sup>.

Die halochromen Stoffe X erscheinen gleichzeitig optisch und strukturell als Analoga der Wursterschen Farbstoffe XI, der Chinhydrone XII und verwandter Verbindungen, der Additionsprodukte an Ketone XIII und endlich der Tritan-Farbstoffe XIV, die als intramolekular-*meri*-chinoid zu formulieren sind<sup>34)</sup>. (Die Formeln geben typische Beispiele.)



<sup>32)</sup> B. 88, 1163 [1905].

<sup>33)</sup> Bezüglich der Zusammenhänge zwischen den Spektren von Chinonen und ungesättigten Ketonen s. l. c. Fußnote 4.

<sup>34)</sup> s. Lifschitz, Spektroskopie und Colorimetrie.

<sup>35)</sup> Die Salz-Formulierung nach A. Hantzsch bei aromatischen Ketonen läßt sich völlig analog geben.

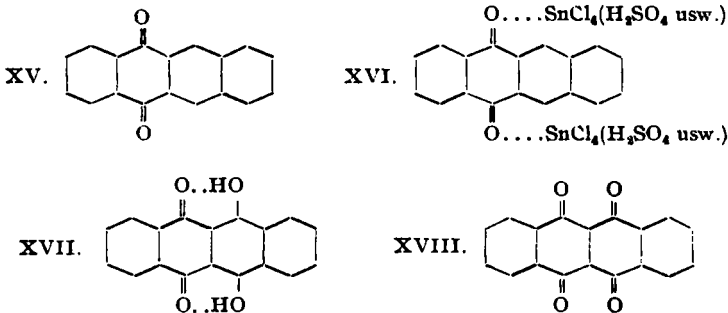
und erscheinen somit als Glieder einer zahlreiche Einzelgruppen umfassenden Klasse von farbigen Molekülverbindungen<sup>36)</sup>. Ich halte es für sehr wohl möglich, daß sich auch die von A. Hantzsch untersuchten Oniumsalsze hier eingliedern lassen werden, doch müssen hierfür noch eingehende Untersuchungen ausgeführt werden<sup>37)</sup>.

Der Chromophor, der die sichtbare Farbe erzeugt, liegt bei allen genannten Stoffen im ringständigen Chinon-C-Atom, dem „Zentralatom der gekreuzten Konjugation“. Sein Absorptionsband liegt daher, unabhängig von der Natur des farbabweckenden Liganden X, stets bei derselben Wellenlänge, sofern nur X keinen eigenen Beitrag zur Absorption im Sichtbaren liefert, also genügend wenig deformierbar ist ( $H_2SO_4$ ,  $SnCl_4$  u. a.). Dies wird in der Tat nicht nur bei den stets chinoiden Tritan-Halochromen, sondern auch bei den Verbindungen des rein aliphatischen Phorons beobachtet. Auf die besonderen Verhältnisse bei Dibenzal-aceton wurde bereits hingewiesen.

Ist X dagegen ein stark deformierbares Molekül (Phenole, Diamine, Nitroverbindungen), dann überlagert sich dessen Eigenbetrag der Absorption des charakteristischen Chromophors, wie dies besonders schön bei den Phenol-Lösungen der Trityl-Derivate nachzuweisen ist.

Die Lösungen der „halochromen“ Derivate ein und desselben Tritanols enthalten also nicht sämtlich denselben Komplex, wie A. Hantzsch

<sup>36)</sup> Eine sehr schöne Bestätigung unserer Auffassung ergibt sich aus den Beobachtungen von D. Radulescu u. F. Barbulescu, Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 177. Diese Forscher haben die Spektren des Naphthacenchinons XV, seiner intensiv farbigen Molekülverbindungen XVI, des Dioxy-chinons XVII (inneres Chinhydrone) und des Dichinons XVIII untersucht. Nur XVI und XVII absorbieren typisch farbstoff-artig, äußerst intensiv und untereinander völlig analog. Das Dioxy-chinon XVII ist aber strukturell aufs engste verwandt den Oxy-anthrachinon-Farbstoffen einerseits, den



Aurinen andererseits, die auch danach als innere Chinhydrone zu formulieren sind. Überdies erkennt man die enge Verwandtschaft der Chinhydrone und Farbstoffe mit den „halochromen Additionsverbindungen“ der Chinone.

<sup>37)</sup> Das Auftreten intensiver Farbe bei Molekülverbindungen, die aus einer chinoiden und einer benzoiden Komponente aufgebaut sind, erinnert stark an zahlreiche anorganische Analogien. So hat Biltz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 117, 169 [1923], gezeigt, daß die Molekülverbindungen zweier Oxydationsstufen desselben Metalls viel intensiver und tiefer gefärbt sind als beide Komponenten. Wegen Einzelheiten sei auf die zitierte Arbeit von Biltz verwiesen; sicherlich dürfte diesen Verhältnissen ein allgemeineres Prinzip zugrunde liegen.

meinte, sondern verschiedene Komplexe mit demselben Chromophor. Nur diese letzte Folgerung kann überhaupt direkt und ohne Willkür aus den beobachteten Absorptionsspektren gezogen werden.

Es ist demgemäß auch keineswegs ohne weiteres erlaubt, z. B. Lösungen eines Perchlorates in Chloroform oder Acetylen-tetrachlorid mit solchen des Carbinols in absol. Schwefelsäure zu analytischen Zwecken colorimetrisch zu vergleichen. In dem einen Medium haben wir Autokomplexbildung, die direkt messend nachzuweisen ist, in dem anderen Molekülverbindungen mit Schwefelsäure, die vielfach sogar isolierbar sind. Beide Arten von Komplexen können sehr wohl verschieden stark tingieren. Die spektral-photometrischen und colorimetrischen Ermittlungen der Konzentration an echtem Salz, die A. Hantzsch angegeben hat, entbehren daher der exakten Grundlagen, wie wohl kaum im einzelnen ausgeführt zu werden braucht<sup>38)</sup>, aber im Hinblick auf die Einwürfe dieses Forschers erwähnt werden mußte.

Die Frage, ob in einem gegebenen Medium Autokomplexbildung oder Verbindung mit dem Lösungsmittel die Halochromie-Farbe erzeugt, ist nur unter Heranziehung unabhängiger Methoden zu entscheiden. So kann bei Chloroform und ähnlichen Medien infolge ihrer Indifferenz und nach Ausweis der Molargewichte nur die erste Möglichkeit in Betracht kommen. Bei den Lösungen in Phenol und Nitroverbindungen lehrt außer der Molargröße die Änderung des Farbbandes, in Schwefelsäure die Isolierbarkeit der festen Molekülverbindungen deren Existenz in Lösung. Ein weiteres Hilfsmittel bietet die besprochene Prüfung des Beerschen Gesetzes, und endlich sind Messungen von Leitfähigkeit und Überführung in Betracht zu ziehen. Daß derartige Fragen nicht immer leicht zu entscheiden sind, lehrt das Beispiel der Nitro-benzol-Lösungen der Perchlorate, die von uns einerseits, von Dilthey, Alfuß und Neuhaus<sup>39)</sup> andererseits untersucht wurden.

Die Arbeit dieser Forscher enthält, wie bei dieser Gelegenheit bemerkt werden möge, eine Reihe äußerst befremdlicher Angriffe. So wird als Anlaß zur Ausführung ihrer Molargewichts-Bestimmungen die Tatsache bezeichnet: „daß wir uns zu der Behauptung verstiegen“ hätten, mit zunehmender Temperatur könne Assoziation bzw. Polymerisation statthaben. Nun lehren aber schon die elementaren thermodynamischen Prinzipien, daß mit steigender Temperatur sowohl Dissoziation wie Assoziation auftreten kann; es bildet sich eben bei steigender Temperatur stets die Verbindung, deren Bildung von Energie-Aufnahme, Wärme-Verbrauch begleitet wird. Es besteht nun keinerlei Zweifel daran, daß die farbigen Komplexe energie-reicher sind, wie auch das hier nicht zu besprechende photochemische Verhalten farbiger und farbloser Tritane bestätigt. Sodann stellen Dilthey, Alfuß und Neuhaus fest, daß bei steigender Temperatur die Farbe der Carboniumperchlorat-Lösungen in Nitro-benzol nicht vertieft, sondern nur intensiviert wird. Dies mag zutreffen, wir haben auch keineswegs behauptet, daß das Carboniumband sich verschieben müsse. Rotverschiebungen von Banden mit steigender Temperatur sind übrigens häufig beobachtet worden und nach der elektromagnetischen Theorie auch zu verstehen. Die hier vorliegende Intensitäts-Zunahme aber als „Thermochromie“ zu bezeichnen, hat keinen Sinn. Unter Thermochromie hat man bekanntlich

<sup>38)</sup> Die Konzentration an Carboniumsalz wird in  $H_2SO_4$  = 100 % gesetzt. Während A. Hantzsch aber die außerordentlich starke Absorption des Perchlorates in Nitromethan und Essigsäure-anhydrid ohne weiteres durch Solvat-Bildung erklärt, wird die Bildung von Schwefelsäure-Solvaten gar nicht diskutiert, obschon gerade hier definierte Verbindungen zu isolieren waren; s. B. 54, 2592ff. [1921]. <sup>39)</sup> B. 62, 2738 [1929].

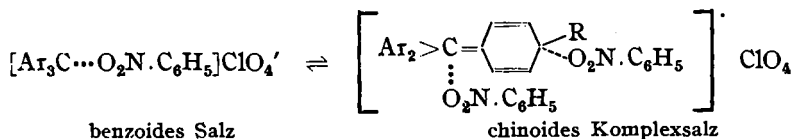
eine ganze Reihe von Farbänderungen mit der Temperatur zusammengefaßt, die sicher auf die verschiedensten, aber eben nicht näher erkannten Ursachen zurückgehen. Hier aber handelt es sich um den Übergang farbloser in farbige Salze, einen klar erkannten, einfachen Vorgang, welcher Theorie man sich auch anschließen will.

Wertvoller sind manche experimentelle Mitteilungen. So finden Dilthey, Alfuß und Neuhaus für Trianisyl-carboniumperchlorat in Phenol kryoskopisch mit der Konzentration ansteigende Molekulargrößen (63 % bei 1.03 Gew.-%, 80 % bei 2.2 Gew.-% des monomolaren), was durchaus erklärlich ist. Nach Hantzsch zersetzen sich allerdings Lösungen z. B. in Kresol sogar langsam bereits bei Zimmer-Temperatur<sup>40)</sup>, so daß Molargewichts-Bestimmungen der Chloride unmöglich waren. Selbstverständlich können die genannten Forscher dann auch erst recht ebullioskopisch keine Werte erhalten, die irgendwie brauchbar sein dürften.

In Nitro-benzol finden Dilthey, Alfuß und Neuhaus für Trianisyl-carboniumperchlorat kryoskopisch Molargewichte zwischen 241 und 271, während Girbes im Mittel 263 fand. Ich halte den letzteren Wert für zuverlässiger, weil Girbes sein Nitro-benzol nicht nur sorgfältig gereinigt, sondern auch die kryoskopische Konstante jeweils mittels eines bekannten Stoffes bestimmt hat, was durchaus nötig zu sein scheint. Überdies dürfte eine Molargröße von nur 55 % des monomolaren Wertes selbst dann zu niedrig sein, wenn man in diesen so äußerst schwach farbigen Lösungen — im schärfsten Gegensatze zu A. Hantzsch — 100 % echtes Salz annimmt. Im ganzen ist aber die Übereinstimmung noch genügend<sup>41)</sup>.

Ebullioskopisch aber finden Dilthey, Alfuß und Neuhaus Werte zwischen 217 (!) und 271 (11 Werte) mit dem Gesamtmittel von 244, wogegen Girbes 328—340, Mittel 332, fand. Während wir einen Anstieg der Molargröße mit der Temperatur feststellten, bleiben diese Zahlen nach den genannten Forschern konstant.

Es muß nun ohne weiteres zugegeben werden, daß die von Dilthey, Alfuß und Neuhaus benutzte Landsberg-Ladenburg-Methode noch wesentlich milderer Erhitzen und Ausschluß von Überhitzung garantiert, als die unserige (Beckmann-Apparat mit Luftmantel, kleine Gasflamme). Doch waren die Ablenungen auch bei unseren Versuchen konstant, Barometer-Schwankungen wurden eliminiert, Zersetzung war nicht zu beobachten<sup>42)</sup>. Die Landsberg-Ladenburg-Methode wurde daher nicht in Betracht gezogen, zumal sie ja bekanntlich niemals genaue Werte liefert<sup>43)</sup>. Neue Messungen mittels einer verbesserten Ladenburg-Methode werden nötig sein, um endgültige Zahlen zu erhalten. Aber auch wenn sich dabei die Diltheyschen Werte als die richtigeren erweisen sollten, würde unsere Auffassung als solche keineswegs erschüttert sein. Man hätte vielmehr zu folgern, daß Nitro-benzol kein indifferentes Medium ist und mit steigender Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichtes etwa:



<sup>40)</sup> s. a. v. Baeyer, B. 42, 2631 [1907].

<sup>41)</sup> Wie man diese Molargrößen nach Hantzsch erklären soll, ist in keiner Weise abzusehen. Sie bilden m. E. einen scharfen Beweis für die Existenz farbloser echter Salze..

<sup>42)</sup> Auch nach Dilthey, Alfuß u. Neuhaus hat 10 Min. langes Kochen keinen Einfluß auf die Molargröße.

<sup>43)</sup> Dilthey u. Neuhaus stellen durch besondere Versuche fest, daß bei Bestimmungen mit elektrischer Innenheizung (Platin-Spirale, 2 Amp.!) unbrauchbare Werte erhalten werden. Die Versuche waren unnötig, denn in einer hoch erhitzten, zersetzlichen Elektrolyt-Lösung wird wohl niemand versucht haben, auf diesem Wege ein Molargewicht zu bestimmen.

von links nach rechts auftritt, was mit den Leitfähigkeitsdaten übrigens noch besser als unsere ursprüngliche Interpretation harmonisieren würde.

Daß Nitro-benzol in der Tat zur Bildung farbiger Molekülverbindungen befähigt ist, läßt sich an einer Reihe von Beispielen erkennen. Es sei zunächst an die rote Verbindung von Nitro-benzol und Anilin<sup>44)</sup>, sowie an die gelbe des farblosen Diphenyl-anthrone<sup>45)</sup> erinnert. Nach Hantzsch<sup>46)</sup> lösen sich manche der von ihm untersuchten Arsonium- und Phosphoniumjodide, z. B. Tetrabenzyl-arsoniumjodid, in organischen Medien farblos, aber gelb in Nitro-benzol<sup>47)</sup>.

Eigene Versuche lehrten, daß frisch destilliertes, matt grünliches Nitro-benzol Dibrom-fuchson bei Zimmer-Temperatur mit gelber bis oranger, in der Siedehitze mit roter Farbe löst, während Diphenyl-*p*-phenyldiamin umgekehrt bei gewöhnlicher Temperatur rot, in der Siedehitze gelb gelöst wird. Dagegen ist z. B. eine Lösung von Diphenyl-*p*-chinon-diimin stets rubinrot, ein wesentlicher Temperatur-Einfluß auf die Farbnuance fehlt.

Andererseits wird eine an sich rotorange gefärbte, einigermaßen konzentrierte Lösung von *p*-Anisyl-diphenyl-carboniumperchlorat in Nitro-benzol, wie in Chloroform auch bei Zimmer-Temperatur bereits intensiv rot bzw. tief dunkelrot beim Zusatz von überschüssigem Hydrochinon und manchen anderen Phenolen. Hydrochinon-Zusatz hat also bei Zimmer-Temperatur eine ähnlich bedeutende Farbintensivierung zur Folge, wie Erhitzen in hydrochinon-freier Lösung. Die Ursache für diese Wirkung des Hydrochinons kann aber offenbar einzig und allein Bildung von Molekülverbindungen mit dem chinoiden Trityl-Ion sein, analog den Verbindungen mit anderen chinoiden Stoffen. Bereits v. Baeyer<sup>48)</sup> hat denn auch darauf hingewiesen, daß die tiefbraunen Phenol-Lösungen des Tritylchlorides Molekülverbindungen enthalten müssen, in denen sich das Tritylchlorid „wie das Chinon im Chinhydrone“ verhält.

Die Fähigkeit, Molekülverbindungen zu bilden, ist eine stark hervortretende Eigentümlichkeit aller Tritan-Derivate. Für die Begründung unserer Auffassung ist es aber wichtig zu bemerken, daß diese Molekülverbindungen sowohl farblos als farbig sein können, ja, daß sie schwächer und höher farbig sein können als die Ausgangsverbindung. Unter den farblosen, hierher gehörigen Stoffen sei nur auf das von Helferich, Moog und Jünger<sup>49)</sup> beschriebene Hydrat hingewiesen, das wir als  $[(C_6H_5)_3C \cdot \cdot H_2O]Cl$  formulieren müssen. Denn diese bei 174<sup>0</sup> schmelzende, aus Essigester umkrystallisierbare Verbindung hält das Wasser so fest, daß an der Luft HCl, nicht aber H<sub>2</sub>O, abgespalten wird; sie verhält sich wie ein Aquo-Salz, das in ein Hydroxo-Salz übergeht. Daß in Lösung Hydrolyse auftritt, kann weder hier, noch bei der Aceton-Verbindung<sup>50)</sup> und ähnlichen Stoffen als Beweis gegen die Einlagerungsformel gelten. Auch die von A. Hantzsch und K. H. Meyer<sup>51)</sup> als  $[Ar_3C \cdot \cdot \cdot Py]X$  ursprünglich formulierten Verbindungen gehören hierher. Die Bildung von Molekülverbindungen mit Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin usw. braucht danach, wie zu erwarten,

<sup>44)</sup> Ostromisslensky, B. 44, 268 [1911]; der Versuch ist leicht zu reproduzieren.

<sup>45)</sup> Haller u. Guyot, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 879 [1897].

<sup>46)</sup> A. Hantzsch, B. 52, 1588 [1919].

<sup>47)</sup> Über farbige und farblose Nitro-benzol-Verbindungen s. a. B. 44, 268 [1911] und Helv. chim. Acta 6, 281 [1923].

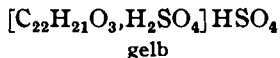
<sup>48)</sup> B. 42, 2631 [1909], weitere Angaben daselbst. v. Baeyer nimmt an, daß das Tritylchlorid sich zuerst in die gelbe Salzform umlagert, die dann als solche Phenol anlagert, wobei erst die intensive Farbe entsteht. Tatsächlich lagert sich, im Einklang mit A. Werners Auffassung, zuerst Phenol ein, worauf Umlagerung zum chinoiden Ion folgt und Anlagerung an dieses statthat.

<sup>49)</sup> B. 58, 882 [1925].

<sup>50)</sup> J. F. Norris, C. 1916, I 1030.

<sup>51)</sup> s. weiter unten.

durchaus keine Farbe hervorzurufen; sie kann sogar, wie das hellgelbe Hydrat  $[(C_6H_5)_3C \dots H_2O]ClO_4$  des orangegelben Tritylperchlorates zeigte, die Farbe erhöhen oder schwächen. Andererseits kann die Farbe der Molekülverbindung von ihrer Zusammensetzung abhängen, wie die v. Baeyerschen Sulfate des Trianisyl-carbinols:



lehren.

Mit Ausnahme der neutralen Perchlorate sind alle isolierten, eigentlichen Halochromen Molekülverbindungen, und man kann leicht zeigen, daß gerade die Komplexbildung die Farbe erzeugt<sup>52)</sup>.

Bei der Anlagerung von Säuren oder Metallhaliden kann aber nur Komplexbildung am Kation direkt farberzeugend wirken, Anionen  $[SnCl_6]''$ ,  $[ZnCl_3]'$  usw. sind an sich ebenso farblos wie das Chlor-Ion selbst. Absorptionen, wie sie die Komplex-Ion-Bildung am Kation der Tritylsalze erzeugt, sind aber erfahrungsgemäß nur dann möglich, wenn dieses Kation chinoider Struktur besitzt<sup>53)</sup>. Zur Illustration der Verhältnisse möge eine Reihe von Beobachtungs-Resultaten an Tritanen und Chinonen hier mitgeteilt werden.

Strukturell am nächsten verwandt mit den chinoiden Trityl-Ionen sind die Fuchsonen  $Ar_2C:C_6H_4:O$ , die als echte Chinon-Derivate auch — allerdings wenig oder gar nicht untersuchte — farbige Molekülverbindungen eingehen. Da ihre Moleküle ungeladen sind, werden sie im allgemeinen weniger stabile Anlagerungsprodukte liefern können, als Trityl- oder andere chinoider Ionen. Immerhin war bekannt, daß Fuchson in organischen Medien ein flaches Absorptionsband im Blauviolett zeigt, das in konzentrierter Schwefelsäure wesentlich charakteristischer, schmaler und persistenter wird.

Erheblich stabiler ist das von v. Auwers und Schröter<sup>54)</sup> beschriebene Dibrom-fuchson, das sich in reinem, säure-freiem Chloroform rotgelb löst. Fügt man zu dieser Lösung festes Phenol oder  $\alpha$ -Naphthol, so ändert sich die Farbe zu einem viel intensiveren Rot, ein Zeichen für Bildung von Additionsverbindungen. Die kalte Lösung in Anilin ist, je nach der Konzentration, mehr oder weniger gelbrot, beim Erhitzen geht die Farbe in rot über, um beim Abkühlen wieder gelbrot zu werden. Auffallend und charakteristisch ist aber beim Fuchson wie bei anderen echten Chinonen die Farbreaktion mit *N, N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin, das geradezu als Reagens auf chinoider Struktur, insbesondere von Salzen, empfohlen werden kann.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin vom Schmp. 146° ist im reinen Zustande farblos, farblos sind auch seine Lösungen in organischen Medien und Säuren. Fügt man zu einer Chloroform-Lösung des Diamins benzoider Stoffe, wie Hydro-

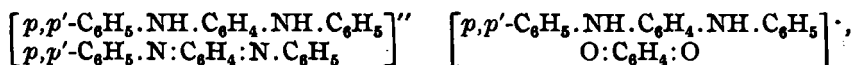
<sup>52)</sup> Um nur ein altes Beispiel anzuführen, sei an den Versuch v. Baeyers, l. c. erinnert: Tritylchlorid löst sich in Guajacol farblos, das  $ZnCl_2$ -Doppelsalz aber mit tiefbrauner Farbe. Die Beispiele dieser Art lassen sich beliebig vermehren, s. Lifschitz u. Girbes, l. c., sowie Girbes, l. c.

<sup>53)</sup> Auch Hantzsch u. Burawoy, B. 63, 1181 [1930], geben übrigens in ihrer Zusammenfassung (S. 1190) nicht nur die Existenz von Salzen  $[(C_6H_5)_3C \dots R]X$  usw. zu, sondern halten diese Salze auch für schwach absorbierend.

<sup>54)</sup> B. 36, 3248ff. [1903].



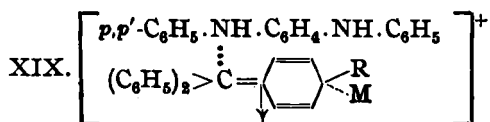
chinon, *o*- oder *p*-Phenylendiamin, oder ungesättigte Ketone (Benzophenon, Dianisal-, Dicinnamal- und Dimethoxydicinnamal-aceton), so tritt keinerlei Färbung auf. Schüttelt man die Mischlösung mit wäßriger Salzsäure, so tritt ebenfalls keine oder nur ganz schwache grünliche Farbe auf. Fügt man aber festes oder in  $\text{CHCl}_3$  gelöstes Diphenyl-*p*-phenylendiamin zu einer Lösung von Chinon oder reinem Diphenyl-chinon-diimin, so tritt zwar zunächst keine merkliche Farbänderung auf, es genügt aber, die Mischlösung mit verd. Salzsäure zu schütteln, um momentan einen höchst intensive, blaugrüne bis smaragdgrüne Farbe auftreten zu sehen; in dickeren Schichten sind diese Lösungen vollkommen undurchsichtig schwarzblaugrün. Die Ursache dieser Farbreaktion liegt offenbar in der Bildung der *meri*-chinoiden Verbindung bzw. Ionen:



die den Wursterschen Farbstoffen völlig analog sind.

Versetzt man nun eine rotgelbe Lösung von Dibrom-fuchson in Chloroform mit Diphenyl-*p*-phenylendiamin, so schlägt die Farbe sofort in intensiv smaragdgrün um; Schütteln mit Salzsäure vermag die Farbe kaum mehr zu vertiefen. Diimin-Zusatz zur Fuchson-Lösung führt dagegen zu dunkelroten Lösungen, die auch durch Salzsäure kaum veränderte Nuance erhalten. Das Fuchson verhält sich also nicht nur wie ein echtes Chinon, sondern zeigt die Farbreaktion sogar schon in neutralen Medien.

Völlig analog den echten Chinonen verhalten sich nun die Tritylperchlorate. *p*-Anisyl-diphenyl-carboniumperchlorat in Alkohol wird durch Diphenyl-*p*-phenylendiamin tief blaugrün und blau gefärbt, während das Amin für sich in Alkohol auch bei Zusatz von Säure oder Natriumperchlorat farblos ist. Eine Lösung des Perchlorats in Chloroform wird durch unser Amin sofort smaragdgrün und schwarzgrün, Salzsäure-Zusatz hat natürlich keine weitere Wirkung. Das Tritylsalz verhält sich auch hier ausgesprochen als chinoide Komponente, denn mit Diphenyl-*p*-chinon-diimin, Chinon, Fuchson u. a. ist kein derartiger Farbumschlag zu erhalten. Derselbe geht offenbar, in vollster Bestätigung unserer Auffassung, auf die Bildung einer *meri*-chinoiden Verbindung, etwa XIX zurück, die denselben oder einen ähnlichen Farbton in höchster Intensität zeigen muß, wie die oben formulierten Analogen.



Interessant ist endlich das Verhalten des farblosen Tritylchlorids und -rhodanids gegen unser Reagens: Triphenyl-chlor-methan ist an sich sicher benzoid, besitzt aber ionogene Bindung und muß daher auch mit Diphenyl-chinon-diimin eine *meri*-chinoide Verbindung liefern können. Andererseits ist es, wie das Verhalten gegen Phenol zeigt, umlagerungsfähig und sollte auch mit dem Diamin die Farbreaktion geben. Tatsächlich färbt sich Tritylchlorid in Chloroform mit beiden Verbindungen tief blaugrün.

Tritylrhodanid in Chloroform ist, wie früher dargetan, nicht nur benzoid, sondern auch durch Alkohol nur langsam in einen Elektrolyten zu verwandeln und zu solvolysieren<sup>55)</sup>. Demgemäß zeigt seine Chloroform-Lösung weder mit dem Amin, noch mit dem Imin eine Farbänderung; fügt man aber Alkohol hinzu, so tritt bald eine immer stärker werdende blaugrüne bzw. smaragdgrüne Farbe auf, die sich bis zu einem intensiven Schwarzblaugrün vertieft. Die langsame Umwandlung, die sich durch Rhodanreaktion und Leitfähigkeit verfolgen ließ, ist auch hier vorzüglich zu demonstrieren.

Im ganzen stellen also auch diese Versuche eine lückenlose Bestätigung unserer Auffassung der Halochromen als chinoider Molekülverbindungen dar. Einige kurze Bemerkungen mögen genügen, um schließlich nochmals darauf hinzuweisen, daß auch das elektrolytische Verhalten der Tritan-Derivate nicht nur zwanglos nach dieser Anschauung zu erklären ist, sondern vielfach nur mit ihr verständlich erscheint.

Farbe bzw. Farbintensität und Leitvermögen sind bei den Trityl-Derivaten ebensowenig eng aneinander gebunden wie bei den von Straus<sup>66)</sup> und seinen Mitarbeitern untersuchten ungesättigten Chloriden. Unter Hinweis auf unsere Messungen sei nur an ein Beispiel erinnert, das diese Verhältnisse besonders deutlich illustriert. Die Carboniumperchlorate zeigen in Nitro-benzol bei Temperaturen zwischen  $+5^{\circ}$  und  $+150^{\circ}$ , trotz der sehr bedeutenden Änderung ihrer Farbintensität, nicht nur ähnlich hohes Leitvermögen wie Tetraäthyl-ammoniumjodid in demselben Medium, sondern auch ganz ähnlich große Temperatur-Koeffizienten des Leitvermögens. Auch die hellorangefarbigen Lösungen bei  $5^{\circ}$  müssen daher einen starken binären Elektrolyten enthalten, und die Steigerung der Farbintensität kann unmöglich auf Isomerisation von *pseudo*- zu echtem Salz zurückgehen. Es besteht auch kein Parallelismus zwischen Basizität der Carbinole (gemessen durch Hydrolyse der Salze) und Farbe der Carboniumsalze<sup>57)</sup>. Die Leitfähigkeit der Trityl-Lösungen wird bestimmt durch die Ionisations-Tendenz (Elektro-affinität) der Anionen-Komponente einerseits, die Einlagerungs-Tendenz des Mediums andererseits. Die Farbe und ihre Intensität hängen dagegen im wesentlichen von der Neigung des Trityl-Ions zur Umlagerung und der Fähigkeit des Mediums bzw. der Lösungsgenossen ab, mit chinoiden Stoffen farbige Molekülverbindungen zu bilden<sup>58)</sup>.

### III. Spezielle Einwände gegen unsere Auffassung.

Im Laufe der obigen Darlegungen ist bereits eine Reihe von Angriffen, die A. Hantzsch und B. Burawoy einerseits, W. Dilthey und seine Mitarbeiter andererseits gegen unsere vorläufige Mitteilung gerichtet haben, zurückgewiesen worden. Es sind demnach nur noch einige, bisher nicht

<sup>55)</sup> s. hierzu weiter unten.

<sup>56)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **108**, 1 [1921]; s. a. H. Kauffmann, B. **46**, 3788 [1913]; K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 28 [1925].

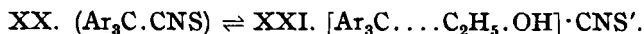
<sup>57)</sup> H. Kauffmann, l. c.; s. a. H. Lund, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1350 [1927].

<sup>58)</sup> Daß  $\text{HClO}_4$  in Nitro-benzol höchstens ein sehr schlechter Elektrolyt sein kann, braucht wohl kaum betont zu werden. Eine Solvolyse hat im vorliegenden Fall selbst A. Hantzsch nicht angenommen.

behandelte Einwürfe kurz zu besprechen, die spezielle Fragen betreffen und daher von vornherein nur untergeordnete Bedeutung besitzen.

Hierher gehört zunächst der von A. Hantzsch und B. Burawoy versuchte Beweis, daß farblose Carboniumsalze „nicht existieren“. Nach der von uns entwickelten Auffassung können farblose echte Salze der allgemeinen Formel  $[\text{Ar}_3\text{C}\dots\text{R}]\cdot\text{X}'$  bestehen und müssen sogar, wenigstens als Zwischenprodukte oder in manchen Lösungen, wie gezeigt, angenommen werden. Daß diese farblosen Salze isolierbar oder stets glatt nachweisbar sein müßten, haben wir natürlich niemals behauptet. Andererseits haben auch A. Hantzsch und B. Burawoy, im Widerspruch zu ihrer so entschiedenen Behauptung, nicht nur die Existenz von Salzen obiger Formel zugegeben, sondern auch bemerkt, daß diese Salze nur schwach absorbieren dürften.

Im Trityl- und Monoanisyl-diphenyl-methylrhodanid fanden wir nun farblose Stoffe, deren farblose, alkohol. Lösungen immerhin erhebliches Leitvermögen und auch die Rhodanreaktion zeigten. Mischlösungen mit Quecksilberrhodanid besaßen — obschon farblos — ein Leitvermögen, das sich demjenigen starker Elektrolyte in Alkohol näherte. Da diese Rhodanide sich aus siedendem Alkohol umkrystallisieren ließen<sup>59)</sup> und darin gut bestimmbare Molargrößen zeigten, die auf monomolare, erheblich dissoziierte Salze paßten, schien die Annahme, daß in diesen Lösungen ein Gleichgewicht:



vorhanden sein möchte, durchaus berechtigt.

Nach Hantzsch und Burawoy sollen dagegen auch diese farblosen Lösungen lediglich mehr oder weniger hydrolysiertes (solvolysiertes) echtes, neben *pseudo*-Salz, also Rhodan-ester, enthalten; Salze der Formel XXI dürfen unter keinen Umständen existieren, da sie für die Theorie von A. Hantzsch äußerst unbequem sein würden. Zum Beweise der Nichtexistenz derartiger Salze wird zunächst darauf hingewiesen, daß Lösungen des Tritylchlorids, -bromids und -perchlorates, sowie eine mehrere Tage aufbewahrte Lösung des Tritylrhodanids in Methylalkohol praktisch dieselbe Ultraviolett-Absorption zeigen wie Triphenylcarbinol-methyläther. Damit wird die glatte Bildung von Tritanoläthern aus Tritylsalzen — farbigen wie farblosen — bestätigt, aber natürlich keineswegs erwiesen, daß farblose Carboniumsalze nicht bestehen, bzw. auch hier intermediär auftreten. Die Rhodanide verhalten sich vielmehr auch danach völlig wie die „echten“ Carboniumsalze. Um einen scharfen Beweis der Nichtexistenz farbloser Carboniumsalze zu erbringen, wird daher weiter die Säure-Konzentration in den alkohol. Lösungen der genannten Salze mittels der Diazotessigester-Katalyse untersucht.

Der Vergleich von  $n_{100}\text{-HCl}$  (HBr) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{Cl}$  (bzw.  $\cdot\text{Br}$ ) in Methylalkohol bei 0° ergibt dabei in der Tat exakt, daß das Chlorid und Bromid durch Methylalkohol völlig in Carbinol<sup>60)</sup> und Säure gespalten werden, woran übrigens auch ohnehin niemand gezweifelt haben dürfte. Weniger exakt ist der Nachweis der Alkohololyse schon beim Perchlorat, da der Vergleich mit Perchlorsäure nicht ausführbar war. Immerhin findet man beim

<sup>59)</sup> Trotzdem H.CNS eine starke, aber flüchtige Säure ist.

<sup>60)</sup> bzw. Carbinoläther.

Tritylperchlorat eine Katalysen-Konstante, die keinen Zweifel daran läßt, daß auch dieses Salz in Methylalkohol weitgehend alkoholysiert ist. Die von uns (l. c., S. 1477) offen gelassene Frage, inwiefern mit derartigen Alkoholysen bei den Perchloraten überhaupt (nicht nur dem Triphenylmethyl-perchlorat) zu rechnen wäre, wird damit in bestimmter Weise wenigstens in diesem Falle beantwortet<sup>61)</sup>.

Ganz abweichend von den bisher genannten Salzen verhält sich nun aber das Tritylrhodanid<sup>62)</sup>, wie die Zusammenstellung der Werte von Hantzsch und Burawoy lehrt. Sie finden als Konstanten ( $K_2$ ) für die eigentliche Katalyse der Diazo-essigester-Zersetzung in  $n/100$ -Lösung bei  $0^\circ$  in Methylalkohol:

	Rhodanid	Chlorid	Bromid	Perchlorat
$K_2$	5.77	30.9	31.6	33.7.

wobei der Rhodanid-Wert, aus sogleich zu besprechenden Gründen, noch zu hoch sein dürfte. Die Konstante für das Rhodanid ist also geradezu von anderer Größenordnung als die sicher richtigen für HCl und HBr, und der vermutlich eher zu kleine Wert für  $\text{HClO}_4$ . Bedenkt man, daß (SCN)' ein zusammengesetztes Halogen darstellt, daß HSCN in wäßriger Lösung ebensowohl stark dissoziiert ist wie HCl, daß in methylalkohol. Lösung stets ganz ähnliche Dissoziations-Verhältnisse gefunden wurden wie in Wasser, so kann man über die Interpretation dieses Ergebnisses kaum in Zweifel sein. Es liegt vor der Hand, daß die Rhodanid-Lösung ungemein viel geringere Mengen freier Säure enthalten muß, als die übrigen Lösungen. Sie enthält eben, in Bestätigung unserer Annahmen, neben *pseudo*-Salz, echtes farbloses Salz, das zu einem gewissen Teile (nach 3 Tagen!) bereits in Carbinoläther und Säure gespalten ist. Setzt man  $K_2$  für Rhodanwasserstoff zu etwa 30 an, so läßt sich die Menge der freien Säure mittels der benutzten Formel berechnen.

Um diesem unerwünschten Schlusse zu entgehen, erklären Hantzsch und Burawoy einfach, daß „Rhodanwasserstoffsäure eben in alkoholischer Lösung“ sehr viel schwächer ist. Diese Behauptung kann nun weder durch kinetische Beobachtungen (die nicht ausgeführt wurden), noch durch Leitfähigkeits-Daten erhärtet werden; sie wird lediglich aufgestellt, um aus den Beobachtungs-Resultaten einen „Beweis“ herauszuholen, dessen Beurteilung kaum zweifelhaft sein kann.

<sup>61)</sup> Es mag immerhin bemerkt werden, daß die hier vorliegende Alkohololyse keineswegs direkt mit einer normalen Hydrolyse vergleichbar ist. Bei letzterer entstehen als Hydrolysenprodukte Base und Säure, hier dagegen weder die echte Carboniumbase, noch die in sie glatt umwandelbare *pseudo*-Base, sondern ein Derivat derselben, der Carbinoläther. Dieser an sich beständige Stoff muß durch passende Säure-Konzentration erst zur Base „verseift“ werden. In welchem Maße eine derartige Alkohololyse auftritt, hängt sonach nicht nur von der Basen-Stärke des Carbinols und der Stärke der Säure ab, sondern auch von der Natur des verwendeten Alkohols und der Neigung des verwendeten Carbinols zur Äther-Bildung. Systematische Untersuchungen über beide Faktoren liegen bisher nicht vor, die Neigung zur Äther-Bildung ist aber gewiß bei den verschiedenen Carbinolen und Alkoholen nicht gleich stark. Die Messungen von Hantzsch und Burawoy beweisen auch darum nicht befriedigend, daß farbige wie farblose Carboniumsalze an sich unbeständig sind, die Carbonium-Ionen werden in den betrachteten Fällen lediglich durch eine schnell verlaufende Reaktion fortgenommen. In Fällen langsamerer oder geringer Carbinoläther-Bildung könnte wahrscheinlich die Existenz farbloser Carbonium-Ionen sehr wohl nachzuweisen sein.

<sup>62)</sup> Warum die Darstellungsmethode von Hantzsch u. Burawoy zweckmäßiger und einfacher sein soll, als die von Elbs, Lecher oder von uns, vermag ich nicht einzusehen. Das Trianisylderivat ist übrigens auch nach diesen Methoden zu fassen.

Nach Hantzsch und Burawoy sollen übrigens die 0.01-molaren Rhodanid-Lösungen nur zu 89.3% solvolysiert sein, was sich mittels schneller Titration mit Kalilauge (Phenol-phthalein) feststellen lassen soll.

Allein eine derartige Titration gibt keineswegs nur die Menge freier Säure, sondern die totale Menge von echtem Salz und Säure, denn auch  $[\text{Ar}_3\text{C} \dots \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}]\text{SCN}$  wird durch Kalilauge sofort in Carbinol und Rhodanid zerlegt — im Gegensatz zum *pseudo*-Salz  $\text{Ar}_3\text{C} \cdot \text{CSN}$ , das sich — wie wir zeigten — nur langsam in das echte, solvolysierbare umlagert.

Von einem Beweise, daß farblose, echte Rhodanide in Alkohol nicht, auch nicht intermediär bestehen können, ist u. E. danach keine Rede.

Auch die übrigen Beweise von A. Hantzsch und B. Burawoy können wir in keiner Weise anerkennen. Es wurde bereits betont, daß das Verhalten der Carboniumsalz-Lösungen in Nitro-benzol den Annahmen dieser Forscher in schärfster Weise widerspricht. Auch die Leitfähigkeit der Carboniumsalze in Aceton — die der Rhodanide haben wir lediglich, wie ausdrücklich bemerkt wurde, als Belege der beobachteten Größenordnung gegeben — ist ungefähr ebenso groß als die von Tetraäthyl-ammoniumjodid. Auch diese schwach farbigen Lösungen können daher kaum *pseudo*-Salz enthalten. Denn selbst starke Säuren wie HCl sind in Aceton recht schlecht leitende Elektrolyte<sup>63</sup>). Das dem eines normalen binären Salzes gleichkommende Leitvermögen der Perchlorate kann danach nicht auf freie  $\text{HClO}_4$  zurückgeführt werden.

Wohl aber enthalten die Aceton-Lösungen beim Siedepunkt bereits immerhin erhebliche Mengen an assoziiertem Salz, dem sie auch ihre Farbe verdanken. Demzufolge findet man ebullioskopisch in den relativ konzentrierten Lösungen rund 75% der für monomolar berechneten Molargröße, also erheblich mehr als man bei starken Elektrolyten erwarten konnte. Keine der von Hantzsch und Burawoy angeführten Tatsachen beweist nach allem die Nicht-existenz farbloser echter Salze. Die Hilflosigkeit ihrer Argumentation tritt zutage, wenn diese Forscher bemerken, daß die primär, vor der Hydrolyse entstehenden Salze „nicht farblos sein brauchen“. Zu zeigen war, daß sie es nicht sein können.

Endlich sei bemerkt, daß nicht wir, sondern A. Hantzsch und K. H. Meyer aus dem Leitvermögen der farblosen Pyridin-Lösungen der Triphenylmethyl-haloide die zeitliche Existenz von farblosen Ionen  $[\text{Ar}_3\text{C} \dots \text{Py}]$  geschlossen haben. Daß A. Hantzsch nunmehr seine eigne Auffassung verwirft, war uns unbekannt, und wir führten deshalb seine Ausführungen als Stütze an. Welche Gründe A. Hantzsch zu dieser veränderten Auffassung geführt haben, ist aus seiner neuerlichen Publikation allerdings nicht zu ersehen. Denn, daß auch Trichlor-essigsäure ein Zeitphänomen in Pyridin zeigt, ist zwar interessant, beweist aber doch nicht die Unrichtigkeit der Auffassung von A. Hantzsch und K. H. Meyer. Und daß als Endprodukte der Einwirkung von Pyridin und Ammoniak stets Triphenylmethyl-pyridinium- bzw. -ammoniumsalze gebildet werden, ist ja auch nach der früheren Auffassung ganz selbstverständlich. Es ist „auch dadurch“ keineswegs bestätigt, daß „farblose Carboniumsalze nicht existieren“ — auch nicht intermediär.

Endlich mag noch kurz auf eine Reihe von Bemerkungen von Dilthey und Dinklage<sup>64</sup>) eingegangen werden, die allerdings weniger das Halochromie-Problem als das Konstitutions-Bild der Tritan-Farbstoffe betreffen,

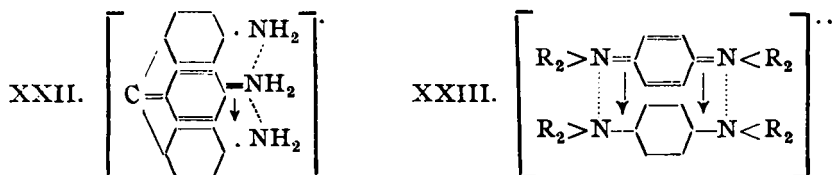
<sup>63</sup>) s. z. B. Sackur, B. 35, 1248 [1902].

<sup>64</sup>) B. 62, 1834 [1929].

aber dennoch als Argument gegen unsere Auffassungen ins Feld geführt werden.

Dilthey und Dinklage haben an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß Salze der Triphenyl-methan-Farbstoffe wasserfrei auskristallisierbar sind. Dieses Ergebnis beweist selbstverständlich nicht, daß in wäßriger Lösung die Farbstoff-Ionen umhydratisiert sein müssen. Da nun aber die festen, wasser-freien Salze merklich dieselbe Farbe besitzen wie die wäßrigen Lösungen, soll es unstatthaft sein, die Farbstoff-Ionen als Aquo-Ionen zu formulieren. Die Einführung des Mediums in das Farbstoff-Kation soll eine willkürliche Hypothese von uns darstellen.

Die Farbstoffe der Malachitgrün- und Rosanilin-Reihe sind inzwischen auch von uns niemals in dieser Weise formuliert worden, ihre Konstitution wird gegeben z. B. durch das Schema XXII für Rosanilin, analog der Formel



XXIII für die Wursterschen Salze, denen sie auch optisch analog sind. Beide Stoffklassen verdanken ihre Absorption im sichtbarem Spektrum ihrer *meri*-chinoiden Struktur, bzw. der Anwesenheit stark ungesättigter C-Atome. Eine Solvatation ihrer Ionen ändert an diesem Chromophor solange nichts, als eben die verteilt-chinoide Struktur erhalten bleibt, wenn sie sich auch natürlich in anderen Teilen des Spektrums irgendwie wird nachweisen lassen. Es ist nicht die koordinative Ungesättigkeit, die Anwesenheit „koordinativer Lücken“, die unsere C-Atome zu Chromophoren macht, sondern der Umstand, daß sie Träger eines sehr stark gelockerten Valenz-Elektrons sind. Auf die somit grundlosen, aber sehr heftigen Schlußsätze der Arbeit von Dilthey und Dinklage einzugehen, sehe ich keinerlei Anlaß, offenbar ist beiden Forschern das Wesen der erwähnten Farbstoff-Formulierung nicht deutlich geworden. Die Darlegungen von Dilthey und Alfuß<sup>65)</sup>, sowie von Dilthey, Alfuß und Neuhaus<sup>66)</sup> sind bereits im vorigen Abschnitte ausreichend besprochen worden.

Die vorstehenden Ausführungen dürften genügen, um ein klares und ausreichend vollständiges Bild unserer Anschauungen über die Konstitution der Tritan-Derivate zu geben und zu zeigen, daß dieselben keinerlei ernststen Bedenken begegnen. Sie erlauben in einfachster Weise, das Verhalten und die Eigenschaften dieser Körperklasse zu verstehen und allgemeineren Gesichtspunkten unterzuordnen. Experimentelle Ergebnisse und kritische Betrachtung mögen dazu leiten, einzelne Züge des entworfenen Bildes zu ändern und zu vertiefen. Der Nachweis aber, daß es möglich ist, ohne Einführung besonderer Hypothesen, alle wesentlichen Fragen der Tritan-Chemie befriedigend zu beantworten, rechtfertigt u. E. die Hoffnung, daß das solange umstrittene Problem der Konstitution farbloser und farbiger Triphenyl-methan-Derivate damit seiner endgültigen Lösung nahegerückt sein dürfte.

Groningen, Laborat. für anorgan. und physikal. Chemie d. Rijks-Universität.

<sup>65)</sup> B. 62, 2078 [1929].

<sup>66)</sup> B. 62, 2738 [1929].