

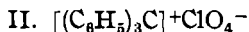
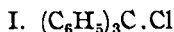
Hydrolyse der oxydierten Verbindung der Geruch nach Benzaldehyd außerordentlich stark.

Die vorliegende Arbeit ist zur Hauptsache mit den Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt worden. Wir möchten ihr, sowie der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen und Oppau, für die weitherzige Unterstützung unseren ganz besonderen Dank aussprechen.

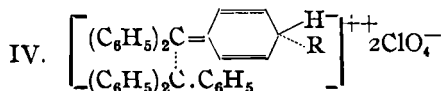
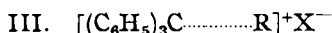
## 250. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die Konstitution der farblosen und farbigen Triaryl-methan-Derivate.

(Eingegangen am 22. April 1931.)

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



Demgegenüber sollen nach I. Lifschitz und G. Girbes<sup>2)</sup> neben den farblosen Verbindungen vom Typus I auch farblose echte Salze vom Typus III existieren, die aus den ersteren durch Einlagerung von Lösungsmittel-Molekülen entstanden seien, und ferner auch farbige echte Salze (IV), welche durch Assoziation der farblosen Salze gebildet seien.



Die Existenz dieser farblosen Salze und die Assoziation der farbigen Salze glauben Lifschitz und Girbes durch Molekulargewichts-Bestimmungen und Leitfähigkeits-Messungen nachgewiesen zu haben. Wir haben aber kürzlich<sup>3)</sup> gezeigt, daß weder farblose Salze existieren, noch Polymerisation für das Auftreten der Farbe wesentlich ist.

In seiner neuesten Mitteilung<sup>4)</sup> wendet sich I. Lifschitz jedoch nicht nur gegen diese Folgerungen, sondern erhebt auch neue Einwände gegen die oben erwähnte Theorie der Triphenyl-methan-Derivate. Wie wir zeigen werden, sind diese Ausführungen unberechtigt. Sie enthalten in mehreren Punkten irreführende unrichtige Darstellungen des Sachverhalts. Denn gegenüber dieser Kritik wird erneut nachgewiesen werden: Farblose Triaryl-methyl-Salze existieren nicht. Polymerisation ist für das Auftreten von Farbe nicht erforderlich. Auch die neuen Einwände von I. Lifschitz sind unhaltbar.

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

<sup>2)</sup> B. 61, 1463 [1928].

<sup>3)</sup> B. 63, 1181 [1930].

<sup>4)</sup> B. 64, 161—182 [1931].

## 1. Über die angebliche Existenz farbloser Triphenyl-methyl-Salze.

Die Existenz farbloser Triaryl-methyl-Salze glauben I. Lifschitz und G. Girbes<sup>2)</sup> aus dem Verhalten der acetonischen, vor allem aber der alkoholischen Lösungen der Triaryl-methyl-Perchlorate und besonders aus dem der Rhodanide  $\text{Ar}_3\text{C} \cdot \text{SCN}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ ) dadurch nachgewiesen zu haben, daß letztere in Alkohol Molekulargewichte zwischen 60–75% d. Th. 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 Alkohololyse sei deshalb ausgeschlossen, weil sie aus Alkohol umkrystallisiert werden können.

Wir haben aber demgegenüber gezeigt<sup>3)</sup>: Triphenyl-methyl-Perchlorat, aber auch Chlorid, Bromid und sogar Rhodanid (letzteres allerdings erst nach mehrtägigem Stehen) besitzen in 0.001-n. alkoholischer und methylalkoholischer Lösung das gleiche Absorptionsspektrum wie Triphenylcarbinol-äthyl- bzw. -methyläther, sind also praktisch völlig in Carbinoläther und Säure gespalten. Übereinstimmend hiermit ergab auch die Bestimmung der Säure-Konzentrationen mittels der kinetischen Methode der Zersetzung des Diazo-essigesters in Methylalkohol, daß in den Lösungen von Triphenylchlor-methan und HCl einerseits, sowie von Triphenylbrom-methan und HBr andererseits die Konstanten für die monomolekulare, katalytische Reaktion 30.9 bzw. 30.3 und 31.6 bzw. 32.2, also innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Auch hiernach sind also Chlorid und Bromid völlig in Carbinol-äther und Säure gespalten.

Weiterhin ergab die Messung der 0.01-n. methylalkoholischen Lösung des Triphenyl-methyl-Perchlorats unter der Annahme völliger Alkohololyse eine Konstante von 33.7 für Perchlorsäure, also eine höhere Konstante als für HCl und HBr. Auch hieraus wurde die völlige Alkohololyse des Perchlorats gefolgert, zumal da das feste gelbrote Perchlorat bereits beim Versetzen mit einigen Tropfen Alkohol sich unter Zurücklassung des reinen festen Triphenylcarbinol-äthers sofort entfärbte.

Auch eine Lösung von Triphenyl-methyl-Rhodanid in Methylalkohol zersetzte den Diazo-essigeste, war also weitgehend alkoholysiert. Hierdurch war die wesentlichste Stütze Lifschitzs für die Annahme der Existenz farbloser Salze erledigt, wonach die Rhodanide zwar in Alkohol den elektrischen Strom leiten, aber aus Alkohol krystallisiert werden können und danach jede Alkohololyse völlig ausgeschlossen sein sollte.

Und da eine Titration der sich sehr langsam solvolysierenden 0.01-n. Rhodanid-Lösung einen Gehalt von ca. 90% freier Rhodanwasserstoffsäure ergab, so wurde für diese eine Konstante von ca. 5.77 für die katalytische Reaktion errechnet, welcher gegenüber den Konstanten für HCl und HBr sehr kleine Wert auf eine wesentlich geringere Acidität der Rhodanwasserstoffsäure in Methylalkohol zurückgeführt wurde. Diese Annahme wird auch, wie weiter unten gezeigt wird, durch die Leitfähigkeits-Daten bestätigt, was allerdings als selbstverständlich nicht ausgeführt wurde.

Endlich kann die Leitfähigkeit der farblosen Perchlorat- und Rhodanid-Lösungen in Aceton nicht als Beweis für die Existenz farbloser Salze angesehen werden; denn da dieses Lösungsmittel nicht völlig frei von Wasser

zu erhalten ist<sup>3)</sup>, werden hierdurch die Salze weitgehend hydrolysiert, wie durch die saure Reaktion dieser Lösungen gegen Lackmus bestätigt wurde.

Gegenüber diesen Feststellungen glaubt nunmehr I. Lifschitz<sup>4)</sup>, um bei der letzten zu beginnen, daß die Leitfähigkeit der Aceton-Lösungen der Triaryl-methyl-Perchlorate, die ebenso groß wie die von Tetramethylammoniumjodid ist, nicht auf freie Perchlorsäure zurückgeführt werden könne, da selbst starke Säuren wie HCl in Aceton recht schlecht leitende Elektrolyte seien. Allein diese Folgerung ist irrig, da die Perchlorsäure sich als bei weitem stärkste Säure ganz anders als alle anderen Säuren verhält. So leitet nach den Messungen von D. M. Murray-Rust und H. Hartley<sup>5)</sup>, die Lifschitz übersehen hat, zwar HCl in Aceton, aber auch in Nitro-methan und Nitro-benzol fast gar nicht, während Perchlorsäure in diesen Medien so gut leitet wie die stärksten Elektrolyte.

Wenn nach Lifschitz die Aceton-Lösungen beim Siedepunkt erhebliche Mengen an assoziiertem farbigem Salz enthalten, demzufolge er ebullioskopisch in den relativ konzentrierten Lösungen rund 75% der für monomolar berechneten Molekulargröße gefunden hat, also erheblich mehr als man bei starken Elektrolyten erwarten könnte, so ist nochmals daran zu erinnern, daß gerade starke Elektrolyte wie Natriumjodid, Ammoniumrhodanid, Bromide und Chloride alkylierter Ammoniumbasen nach P. Walden<sup>6)</sup> in Aceton stets Molekulargewichte über 100% d. Th. besitzen, daß also der geringere Wert der Triaryl-methyl-Perchlorate nicht auf das Vorhandensein eines farblosen echten Salzes, sondern auf eine Hydrolyse schließen läßt.

Unhaltbar sind aber vor allem folgende Ausführungen von Lifschitz:

„Ganz abweichend von den bisher genannten Salzen verhält sich nun aber das Tritylrhodanid, 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° in Methylalkohol:

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

wobei der Rhodanidwert, 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 ebenso stark dissoziiert ist wie HCl, daß in methylalkoholischer Lösung stets ganz ähnliche Dissoziations-Verhältnisse gefunden wurden wie in Wasser, so kann man über die Interpretation dieses Ergebnisses kaum im Zweifel sein. Es liegt auf 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 Pseudosalz, echtes farbloses Salz, das zu einem gewissen Teil (nach 3 Tagen) bereits in Carbinol-äther 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>3)</sup> *Proceed. Roy. Soc.* **126**, 84 [1929]; *Journ. chem. Soc. London* **1931**, 199, 215.

<sup>6)</sup> Molekulargrößen von Elektrolyten [1923], S. 146.

Es ist schon unkonsequent, daß Lifschitz für die Rhodanwasserstoffsäure in Alkohol die gleiche Acidität wie für HCl deshalb annehmen will, weil diese Säuren in Wasser ähnliche Acidität besitzen, während für Perchlorsäure, die doch in Wasser gleichfalls ebenso stark wie HCl und HBr ist, die Konstante in Methylalkohol 33.7, die höher als die Konstante für HCl und HBr liegt, nach ihm „ein eher noch zu kleiner Wert sein soll“.

Weiterhin ist die Behauptung unrichtig, daß unsere Annahme nicht durch Leitfähigkeits-Daten gestützt wird. Im Gegenteil geht schon aus den von Lifschitz<sup>2)</sup> gemessenen Leitfähigkeits-Werten der alkoholischen Rhodanid-Lösungen die völlige Unhaltbarkeit seiner Ansicht und die Richtigkeit unserer Annahme hervor. Denn da nach Lifschitz diese Lösungen neben wenig Pseudosalz<sup>7)</sup>  $(C_6H_5)_3C.SCN$  im wesentlichen echtes farbloses, demnach stark leitendes Salz und geringe Mengen freier durch teilweise Alkoholyse entstandener, nach ihm ebenfalls stark leitender Rhodanwasserstoffsäure enthalten sollen, so wäre für diese Lösungen die Leitfähigkeit von der Größenordnung eines starken Elektrolyten zu erwarten. Demgegenüber wird aber nach unserer Auffassung die Leitfähigkeit nur durch die freie, zufolge der kleinen Konstante ( $K_2$ ) geringe Acidität besitzende Rhodanwasserstoffsäure hervorgerufen; sie muß also wesentlich geringer als die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten sein. Dies ist auch der Fall, wie ein Vergleich der Leitfähigkeits-Werte der Triaryl-Rhodanide mit denen eines starken Elektrolyten wie Tetramethyl-ammoniumjodid ergibt.

Molekulares Leitvermögen in absol. Alkohol bei 25° nach I. Lifschitz und G. Girbes<sup>2)</sup>

$\nu$	$(C_6H_5)_3C.SCN$	$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).SCN$	$C_6H_5.C(C_6H_4.OCH_3)_2.SCN$	$N(C_2H_5)_4.J$
30	—	—	—	24.49
50	3.32	3.21	3.06	—
64	—	—	—	28.87
100	4.84	4.78	4.58	—
128	—	—	—	34.08
200	7.08	6.93	7.71	—
256	—	—	—	38.9
400	9.92	9.80	9.58	—
512	—	—	—	43.18
800	13.44	13.48	13.28	—
1024	—	—	—	46.60
1600	18.4	18.3	18.3	—

Entscheidend für unsere Auffassung sind die Leitfähigkeits-Messungen der freien Säuren in Alkohol; denn nach D. M. Murray-Rust und H. Hartley<sup>5)</sup> sind zwar Perchlorsäure und Salzsäure u. a. starke, dagegen Salpetersäure und Rhodanwasserstoffsäure in Alkohol schwache Säuren. Und da gemäß folgender Tabelle die Leitfähigkeits-Daten der freien Rhodanwasserstoffsäure mit den von Lifschitz für die Rhodanid-Lösungen erhaltenen Werten übereinstimmen, so ist bewiesen, daß auch die Leitfähigkeit

<sup>7)</sup> Der Gehalt an Pseudosalz einer 0.01-n. Triphenyl-methyl-rhodanid-Lösung (nach mehrtägigem Stehen) beträgt nur ca. 10%, da sich, wie wir, B. 63, 1187 [1930], gezeigt haben, nur diese Menge Rhodanwasserstoffsäure mit Kalilauge nicht titrieren läßt. In größeren Verdünnungen wird der Gehalt an Pseudosalz noch wesentlich geringer sein (s. a. I. Lifschitz, B. 64, 181 [1931]).

der letzteren nicht auf das Vorhandensein farbloser stark leitender Carboniumsalze, sondern auf die durch Alkoholyse entstandene freie Rhodanwasserstoffsäure zurückzuführen ist, also letztere entsprechend unserer Folgerung nur geringe Acidität besitzt. Gleichzeitig wird hierdurch bestätigt, daß im Gegensatz zu der Behauptung von I. Lifschitz in alkoholischen Lösungen durchaus nicht immer ähnliche Dissoziations-Verhältnisse bestehen wie in Wasser.

Die alkoholische Rhodanwasserstoffsäure-Lösung wurde dargestellt durch Mischen äquivalenter Mengen von Kaliumrhodanid und Perchlorsäure. Das in Alkohol unlösliche Kaliumperchlorat wurde alsdann abfiltriert. Die etwas höheren Werte dieser Rhodanwasserstoffsäure-Lösung sind infolgedessen auf das Vorhandensein geringer, noch in Lösung gebliebener Mengen von Kaliumperchlorat zurückzuführen, worauf bereits Murray-Rust und Hartley hingewiesen haben.

Molekulares Leitvermögen in absol. Alkohol bei 25°

v.....	800	870	1200	1230	1600	1650	2400	2500	3200	3720
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C. SCN <sup>2)</sup> ...	13.44	—	16.1	—	18.4	—	21.1	—	24.3	—
H. SCN <sup>3)</sup> .....	—	16.41	—	18.85	—	20.95	—	24.55	—	28.39

Als neuen und letzten, aber ebensowenig stichhaltigen Beweis für die Existenz farbloser echter Salze führt Lifschitz die Molekulargröße des Trianisyl-carbonium-Perchlorats in Nitro-benzol an; denn nach Hantzsch soll es nicht zu erklären sein, daß dieses Salz in diesem Lösungsmittel eine Molekulargröße von nur ca. 55% des monomolaren Wertes besitzt, obwohl seine Lösung nur äußerst schwachfarbig ist, also nur sehr geringe Mengen von dissoziierbarem, farbigem echten Salz enthalten kann. Auch eine etwaige Solvolyse soll hier deshalb ausgeschlossen sein, weil „HClO<sub>4</sub> in Nitro-benzol höchstens ein sehr schlechter Elektrolyt sein könnte“, die Nitro-benzol-Lösung des Carbonium-Perchlorats dagegen die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten zeigt. Demgegenüber solle durch seine Annahme, daß die Lösung im wesentlichen nur farbloses echtes Salz neben wenig farbigem echten Salz enthält, der obige Befund in einfachster Weise zu erklären sein.

Schon längst bekannt ist aber, daß wasser-freies Nitro-benzol nur äußerst schwierig, d. h. nur bei völligem Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit während der Reinigung und der Messungen erhalten werden kann. So nennt auch P. Walden<sup>8)</sup> das unter gewöhnlichen Bedingungen gereinigte Nitro-benzol sogar „feuchtes Nitro-benzol“. Und da Lifschitz und Girbes keinerlei Vorsichtsmaßregeln bei der Darstellung des Nitro-benzols getroffen haben, so haben sie auch mit „feuchtem Nitro-benzol“ gearbeitet, dessen Wassergehalt genügt hat, um einen großen Teil des Perchlorats zu zersetzen. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß das von Lifschitz und Girbes verwendete Nitro-benzol wie Waldens sog. feuchtes Nitro-benzol eine Eigenleitfähigkeit von  $0.7-1.4 \times 10^{-7}$  bzw.  $2 \times 10^{-7}$ , dagegen trocknes Nitro-benzol eine solche von  $2 \times 10^{-8}$  rez. Ohm besitzt. Und da nach Murray-Rust, Hadow und Hartley<sup>9)</sup> Perchlorsäure in Nitro-benzol im Gegensatz zu der irrigen Ansicht von Lifschitz die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten zeigt, so ist auch die große Leitfähigkeit der Carbonium-Perchlorate in Nitro-benzol auf die durch teilweise Hydrolyse entstandene Perchlorsäure zurückzuführen.

<sup>8)</sup> Leitvermögen der Lösungen [1924], II 261, III 166.

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 215.

Schließlich ist zu berichtigen die Darstellung des Sachverhaltes durch Lifschitz, die bei dem Leser ein falsches Bild desselben erwecken mußte. Denn gegenüber der Äußerung von Lifschitz: „Es sind danach nur noch einige bisher nicht behandelte Einwände kurz zu besprechen, die spezielle Fragen betreffen und daher von vornherein nur untergeordnete Bedeutung besitzen“, müssen wir hervorheben, daß die hier gemeinte Frage nach der Existenz farbloser Salze durchaus nicht untergeordnet ist; denn sie betrifft nicht nur den wichtigsten Einwand gegen die Theorie von A. Hantzsch und die wichtigste Stütze der Auffassung von I. Lifschitz, sondern auch den wesentlichsten Inhalt der Arbeiten von Lifschitz und Girbes<sup>2)</sup> und uns<sup>3)</sup>.

Irreführend ist es auch, wenn Lifschitz<sup>4)</sup> immer wieder betont, durch unsere optischen und kinetischen Untersuchungen hätten wir zwar die Solvolyse der Trityl-Derivate in Alkohol nachgewiesen, keineswegs aber, daß farblose Carboniumsalze überhaupt nicht, auch nicht intermediär vor der von uns nachgewiesenen Hydrolyse bestehen; denn wir haben selbstverständlich nur zeigen wollen, daß die Leitfähigkeit der Rhodanide und Perchlorate in Alkohol und Aceton, die nach Lifschitz und Girbes nur durch die Annahme der Existenz farbloser Salze in diesen Lösungen zu erklären sein sollte, auf einer ganz anderen Ursache, nämlich auf Solvolyse beruht, wodurch die Unhaltbarkeit der Beweise für die Existenz der farblosen Salze nachgewiesen ist. Nach allgemeiner Ansicht sind aber Verbindungen, die weder nachgewiesen, noch zur hypothetischen Erklärung irgendwelcher Tatsachen nötig sind, auch als nicht existierend zu bezeichnen. Deshalb war auch ein besonderer Nachweis dafür nicht nötig, daß die primär vor der Solvolyse entstehenden Salze nicht farblos sein können, wie I. Lifschitz darzustellen sucht.

Es steht also fest: Es existieren weder farblose Carboniumsalze, noch sind irgendwelche Tatsachen bekannt, zu deren Erklärung ihre Annahme auch nur hypothetisch nötig ist. Danach sind unsere früheren Ausführungen vollständig aufrechtzuerhalten.

## 2. Nachweis der Isomerie von farblosen und farbigen Triaryl-methan-Derivaten.

Nach A. Hantzsch<sup>1)</sup> sind farblose und farbige Triaryl-methan-Derivate „Valenz-Isomere“, also alle farbigen Verbindungen echte Salze (II), die sich von den farblosen Verbindungen (I) nur dadurch unterscheiden, daß die bei den letzteren esterartige (kovalente) Bindung bei ihnen ionogen (elektrovalent) ist. Demgegenüber sollen nach Lifschitz und Girbes<sup>2)</sup> diese farbigen Salze nicht „Valenz-Isomere“ der farblosen Verbindungen, sondern durch Assoziation von zwei Molekülen der von ihnen angenommenen hypothetischen farblosen Salze (III) entsprechend Formel IV entstanden sein.

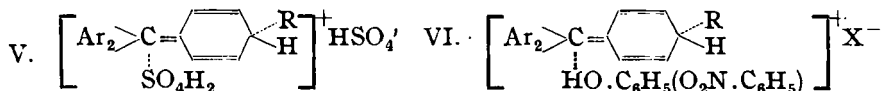
Dies glauben sie folgendermaßen nachgewiesen zu haben:

1. Die Carbonium-Perchlorate besitzen in den farbigen Chloroform-Lösungen Molekulargewichte von 150–280% d. Th. — 2. Die schwachfarbigen Lösungen der Perchlorate in Aceton besitzen Molekulargewichte von ca. 75% d. Th. — 3. Die farbige und stark leitende Lösung des Trianisyl-carbonium-Perchlorats in Nitro-benzol soll nach der ebullioskopischen

Methode, d. h. in der Hitze, ein höheres Molekulargewicht (ca. 76%) geben als nach der kryoskopischen Methode (ca. 60%), wobei gleichzeitig die Farbe wesentlich vertieft wird. Symbat mit der Zunahme der Farbintensität ist also, wie sich hier besonders schlagend zeigen soll, ein Anwachsen der Molekulargröße zu verzeichnen.

Wir haben aber darauf hingewiesen<sup>3)</sup>, daß die Carboniumsalze zwar in nicht dissoziierend wirkenden Medien, wie Chloroform u. a., wie fast alle echten Salze, assoziiert sind, daß jedoch diese Erscheinung in keiner Beziehung zu ihrer Farbe steht. So ist zwar das Trianisyl-methyl-Perchlorat nach den Molekulargewichts-Bestimmungen von Lifschitz und Girbes in kaltem Nitro-benzol stärker dissoziiert als in Aceton, dennoch aber in ersterem tiefer farbig als in letzterem<sup>10)</sup>. Und die schwach farbigen, also nur geringe Mengen farbiges Salz enthaltenden Lösungen der Perchlorate in Chloroform besitzen Molekulargewichte von 150–280%! Am deutlichsten ergibt sich aber die Unhaltbarkeit der Assoziations-Hypothese von I. Lifschitz aus den Molekulargewichts-Bestimmungen in absol. Schwefelsäure<sup>11)</sup>, denn in diesem Medium löst sich Triphenyl-carbinol als Sulfat mit unvergleichlich größerer Farbintensität als in allen anderen Medien, zeigt aber nur ein Molekulargewicht von 50–60% d. Th. In Übereinstimmung hiermit haben auch Dilthey, Alfuß und Neuhaus<sup>12)</sup> gefunden, daß zwar die Farbintensität des Trianisyl-methyl-Perchlorats in Nitro-benzol beim Erwärmen wesentlich zunimmt, aber im Gegensatz zu den Feststellungen von Lifschitz und Girbes die Molekulargröße sich gar nicht ändert, also ein Parallelismus zwischen Molekulargröße und Farbintensität nicht besteht<sup>13)</sup>.

Anstatt aber aus diesen unwiderlegbaren Einwänden die einzig mögliche Konsequenz zu ziehen, nämlich die Assoziations-Hypothese aufzugeben und die Isomerie der Salze anzuerkennen, erklärt nunmehr Lifschitz sogar, daß alle bisher ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen zu Ergebnissen geführt haben, die mit seiner Auffassung in vollstem Einklang stehen; denn in den Chloroform-Lösungen der neutralen Perchlorate, deren Farbe nur durch merichinoid-artige Autokomplexbildung verursacht sein könnte, ergäbe sich mehrfaches Molargewicht. Andererseits finde man aber in Medien wie absol. Schwefelsäure, Phenole und Nitro-benzol, die nach ihm Komplex-Ionen (V, VI) enthalten sollen, nur etwa 50–60% des einfachen Molargewichts



der anwesenden Molekülverbindung. Danach soll also an Stelle eines zweiten Perchlorat-Moleküls auch ein Lösungsmittel-Molekül treten können.

Zunächst hat Lifschitz<sup>4)</sup> den Sachverhalt so dargestellt, als ob diese Auffassung bereits in seiner Arbeit mit G. Girbes<sup>2)</sup> enthalten sei. In dieser Arbeit

<sup>10)</sup> Das Verhalten der Perchlorate in Nitro-benzol und Aceton ist aber schon deshalb bedeutungslos, weil sie in diesen Medien hydrolysiert sind.

<sup>11)</sup> A. Hantzsch, Ztschr. physikal. Chem. **61**, 288 [1908].

<sup>12)</sup> B. **62**, 2738 [1929].

<sup>13)</sup> Die verschiedenen Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen in Nitro-benzol von Lifschitz und Girbes einerseits, Dilthey, Alfuß und Neuhaus (l. c.) andererseits, dürften durch einen verschiedenen Grad der Solvolyse der Perchlorate erklärt werden.

sind aber die farbigen Salze stets als assoziiert angesehen worden. So sagen Lifschitz und Girbes zusammenfassend: „Die stark farbigen Lösungen der Perchlorate enthalten danach stets assoziiertes polymolares Salz, die Molekulargewichte nähern sich den normalen um so mehr, je schwächer absorbierend die betreffenden Lösungen sind (Aceton, kaltes Nitro-benzol) . . . . Es scheint uns aber kaum ein Zweifel daran möglich zu sein, daß das Auftreten der intensiven Carbonium-Farbe mit einer Assoziation einhergeht.“ Nur hiergegen konnten unsere Einwände<sup>3)</sup> und auch die W. Diltheys<sup>13)</sup> und seiner Mitarbeiter gerichtet sein. Daß diese völlig berechtigt waren, hat danach Lifschitz zugegeben; denn erst auf Grund derselben hat er seine Assoziations-Hypothese modifiziert.

Aber auch diese modifizierte Auffassung ist nicht aufrechtzuerhalten. Als einzige Stütze für seine Annahme, daß Assoziation wenigstens in einigen Fällen für die Absorption wesentlich ist, führt I. Lifschitz erneut das Verhalten der Perchlorate in Chloroform-Lösung an. Wir müssen deshalb nochmals bemerken, daß es völlig unverständlich ist, wie alsdann die schwach farbigen, nur sehr geringe Mengen farbiger echter Salze enthaltenden Chloroform-Lösungen Molargewichte von 150–280% besitzen sollen. Außerdem wäre selbst unter der günstigsten, aber bestimmt unrichtigen Annahme, daß die Perchlorate vollständig als farbige, und zwar undissoziierte Salze von der Konstitution IV oder VII in Lösung seien, nur ein Molargewicht von 200%

#### VII. $[\text{Ar}_3\text{C} \dots \text{Ar}_3\text{C} \cdot \text{ClO}_4]^+ \text{ClO}_4^-$

d. Th. zu erwarten. Hieraus folgt, daß zwischen Farbe und Molgewicht keine Beziehungen bestehen, vielmehr alle echten Salze, wie oben schon angeführt, in Chloroform wie auch in allen anderen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger stark assoziiert sind<sup>14)</sup>.

Besonders deutlich ergibt sich die Unhaltbarkeit der Assoziations-Hypothese aber daraus, daß auch die festen farblosen Pseudosalze wie Triaryl-methyl-Halogenide und -Rhodanide sich in Chloroform, Acetylen-tetrachlorid u. a. tief farbig lösen; denn dies kann bestimmt nicht auf Assoziation zurückgeführt werden, da beim Übergang aus dem festen in den gelösten Zustand niemals Assoziation, sondern höchstens Dissoziation eintritt. Auch sollte, worauf bereits W. Dilthey, Alfuf und Neuhaus mit Recht hingewiesen haben, da die Farbintensität der Lösungen stets mit der Temperatur zunimmt, nach I. Lifschitz mit zunehmender Temperatur Assoziation bzw. Polymerisation eintreten! Lifschitz bemerkt hierzu zwar:

„Schon die elementaren thermodynamischen Prinzipien lehren, 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.“

Dies ist natürlich durchaus richtig; aber ebenso ist es Tatsache, daß assoziierte Körper, da sie gesättigter sind, auch stets energie-ärmer sind. Woraus wiederum folgt, daß die farbigen Triaryl-methyl-Salze, da sie energie-reicher sind, nicht assoziiert sein können.

<sup>14)</sup> P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nicht-wässrigen Lösungsmitteln [1923].



Nachdem gezeigt worden ist, daß keine einzige Tatsache auf eine Beziehung oder gar einen Parallelismus zwischen Farbe und Assoziation hindeutet, sondern alle Erscheinungen (Verstärkung der Farbintensität mit steigender Temperatur, Lösung farbloser fester Verbindungen mit tiefer Farbe, Molekulargewichts-Bestimmungen in Nitro-benzol, Schwefelsäure, Phenol und Chloroform) sogar in Widerspruch zu einer derartigen Annahme stehen, so wird nunmehr die Unhaltbarkeit der Auffassung der farbigen Carboniumsalze als Molekülverbindungen nachgewiesen werden.

Hiergegen spricht bereits die Existenz der farbigen neutralen Perchlorate, deren Farbe nach obigen Ausführungen nicht auf Assoziation zurückgeführt werden kann. Ferner auch die Tatsache, daß sich die festen, farblosen Halogenide und Rhodanide in Chloroform, Acetylen-tetrachlorid usw. farbige lösen, was auch nach Lifschitz infolge der Indifferenz dieser Lösungsmittel nicht auf Bildung von Molekülverbindungen beruhen kann, während die Annahme der Assoziation bereits oben ausgeschlossen worden ist. Entscheidend ist aber vor allem, daß die Farbintensität mit steigender Temperatur steigt; denn ebenso wie Assoziation wird auch die Bildung einer Molekülverbindung bzw. eines Solvats niemals durch Zunahme, sondern stets nur durch Abnahme der Temperatur begünstigt.

Danach sind die farbigen Triaryl-carbonium-Salze weder assoziiert, noch Molekülverbindungen im Sinne von Lifschitz, können also nur Valenz-Isomere der farblosen Triaryl-methan-Derivate sein.

### 3. Widerlegung spezieller Einwände gegen unsere Auffassung.

Diese Einwände richten sich gegen niemals geäußerte Ansichten, werden aber noch befremdlicher dadurch, daß A. Hantzsch selbst bereits früher einige dieser ihm von Lifschitz zugeschriebenen Ansichten sogar ausdrücklich als unrichtig bezeichnet hat. Wir müssen auf die einzelnen Punkte deshalb näher eingehen, weil die irreführenden Ausführungen von Lifschitz, da sie dem Inhalt nach richtig sind, den Eindruck erwecken müssen, daß sie berechtigt wären, also unsere Auffassung unhaltbar wäre.

Unrichtig ist schon, wenn Lifschitz schreibt: „Vorerst mögen noch kurz die Beweise für die (Isomerie-) Hypothese betrachtet werden, die sich nach A. Hantzsch aus optischen, elektrischen und chemischen Beobachtungen ergeben sollen“, und er alsdann zeigt, daß diese Erscheinungen keinesfalls die Isomerie-Hypothese beweisen. Allein aus diesen Beobachtungen ist niemals ein Beweis der Isomerie abgeleitet, sondern nur gefolgert worden, daß die farbigen Triphenyl-methan-Derivate im Gegensatz zu den farblosen eine Komplexformel besitzen, d. h. echte Salze sind. Denn es steht in dieser Arbeit<sup>15)</sup>: „Die Komplexformel der Triphenyl-carbonium-Salze wird in folgendem bewiesen werden: 1. durch die optische Methode der Licht-Absorption, 2. durch die elektrochemische Methode der Leitfähigkeit und 3. rein chemisch durch gewisse, nur mit Hilfe dieser Formel erklärliche Reaktionen.“ Daß farblose und farbige Triphenyl-methan-Derivate isomer sind, wurde, da die Annahme, die farbigen Salze seien assoziiert oder Molekülverbindungen, völlig ausgeschlossen war, als selbstverständlich angenommen

<sup>15)</sup> A. Hantzsch, B. 54, 2580 [1921].

und mußte erst jetzt wegen der neuen Einwände Lifschitz oben näher ausgeführt werden.

Eine „Schwierigkeit“ der Auffassung von Hantzsch soll nach Lifschitz darin liegen, daß bei dem in dissoziierenden Medien angenommenen Gleichgewicht:  $\text{Ar}_3\text{CX} \rightleftharpoons [\text{Ar}_3\text{C}]^+ + \text{X}^-$  das Beersche Gesetz nicht gelten dürfte, Hantzsch aber selbst festgestellt habe, daß z. B. alle Perchlorat-Lösungen dem Beerschen Gesetz folgen. Durch die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes soll optisch eindeutig bewiesen sein, daß auch hier die Isomerie-Hypothese versage. Aber diese „Schwierigkeit“ erledigt sich bereits dadurch, daß diese Beobachtungen nicht, wie Lifschitz behauptet, in dissoziierenden, sondern nur in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Acetylen-tetrachlorid und *m*-Kresol, gemacht worden sind. Auch die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Lösungen in konz. Schwefelsäure, dem einzigen untersuchten dissoziierenden Lösungsmittel, bei großen Verdünnungen ist durchaus nicht verwunderlich, da in diesem das Carboniumsulfat vollständig als farbiges echtes Salz gelöst ist, also kein verschiebbares Gleichgewicht zwischen Pseudosalz und echtem Salz besteht.

Nach Lifschitz soll es weiterhin „überhaupt eine augenfällige Schwäche der Ausführungen von Hantzsch“ sein, daß der bestimmende Einfluß der Lösungsmittel auf die Lage des Gleichgewichtes, die Stabilität der farbigen Form, die Isomerisation bei steigender oder sinkender Temperatur in den Formeln I und II keinerlei Ausdruck findet. Aber diese „Schwierigkeit“ liegt gar nicht in der eigentlichen Theorie, sondern betrifft nur die untergeordnete Frage der Formulierung. A. Hantzsch hat früher stets darauf hingewiesen, daß die farbigen Salze in Lösung Solvate bilden und hat für derartige Solvate sogar Formulierungen der Form  $[\text{R}\dots\text{C}\text{Ar}_3]\text{X}$  und  $[\text{C}\text{Ar}_3]\text{X}\dots\text{R}$  erwogen<sup>16)</sup>. Hierzu ist aber zu bemerken: Über das Wesen dieser Solvate, d. h. über die Art und den Ort der Bindung der Lösungsmittel-Moleküle an die gelösten Stoffe, kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Auch kann es sich um eine Solvation des Anions oder des Kations und schließlich des Anions und Kations handeln. Und da, wie oben ausgeführt, diese Solvation bzw. Ausbildung einer Molekülverbindung für das Auftreten der farbigen Salze im Gegensatz zu der Auffassung von Lifschitz nicht wesentlich, sondern eine allgemeine Eigenschaft gelöster Stoffe ist, so ist es besser, auf eine bestimmte Formulierung der Solvation zu verzichten. Auch würde wohl niemand homöopolare organische Verbindungen als Molekülverbindungen formulieren wollen, weil sie die Erscheinung der Solvatochromie zeigen, also in Lösung bestimmt als Molekülverbindungen gelöst sind.

Daß sich die Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln entsprechend der Solvatochromie der homöopolaren Verbindungen etwas verändern, ist selbstverständlich und auch bereits früher ausgesprochen<sup>17)</sup> worden, muß aber im Hinblick auf das Folgende nochmals kurz wiedergegeben werden: Die Spektren der Carboniumsalze in verschiedenen Lösungsmitteln sind nur annähernd identisch; durch Solvat-Bildung nimmt die Breite des Farbbandes mit Zunahme des ungesättigten Zustandes der Lösungsmittel zu. Hierfür sind noch verschiedene Belege angeführt worden, und es wird schließlich gesagt, daß Triphenyl-carbonium-Salze sich gegen gewisse

<sup>16)</sup> B. 54, 2606, 2632 [1921].

<sup>17)</sup> B. 54, 2591, 2632 [1921].

Lösungsmittel ähnlich wie Jod gegen Alkohol und Äther verhalten; hier wie dort sind durch optische Veränderung lockere Additionsprodukte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe nachzuweisen, obgleich nicht zu isolieren.

Es ist deshalb völlig unverständlich, daß Lifschitz dieselbe Feststellung als neu hinstellt und sogar sagt, daß Hantzsch das Gegenteil behauptet habe, indem er schreibt:

„Ist X dagegen ein stark deformierbares Molekül (Phenol, 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 meinte, sondern verschiedene Komplexe mit demselben Chromophor.“

Ebenso unverständlich ist auch, wenn Lifschitz fortfährt:

„Es ist demgemäß auch keineswegs ohne weiteres erlaubt, z. B. Lösungen eines Perchlorats 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, aber im Hinblick auf die Einwürfe dieses Forschers erwähnt werden mußte.“

Denn auch die Tatsache, daß man verschiedene Lösungen der Carboniumsalze nicht colorimetrisch vergleichen darf, da sie etwas verschiedenfarbig sind, ist keineswegs neu, sondern von A. Hantzsch selbst bereits früher ausgesprochen worden, wie folgendes Zitat<sup>18)</sup> zeigt: „Hiernach kann man also diese Lösungs-Gleichgewichte in ungesättigten Medien nicht nach der colorimetrischen, sondern nur nach der photographischen Methode, und zwar nur aus der verschieden hohen Vertikallage des Absorptionsmaximums bestimmen, da nur diese in allen farbigen Lösungen unverändert erhalten bleibt.“

Warum nach Lifschitz diese spektralphotometrischen Ermittlungen der Konzentration an echtem Salz der exakten Grundlagen entbehren sollen, ist nicht verständlich und, wie die oben zitierten Ausführungen zeigen, auch von ihm nicht begründet worden.

Endlich soll nach Lifschitz die Theorie von Hantzsch völlig außerstande sein, die Licht-Absorption der Carboniumsalze zu erklären. Dies ist zwar richtig; doch ist auch niemals versucht worden, die Licht-Absorption durch diese Komplexformeln zu erklären. Vielmehr hat A. Hantzsch im Gegensatz zu W. Dilthey auf eine Erklärung dieser Erscheinung verzichtet, sondern nur eine Erweiterung der Komplexformel zu einer konjugiert-chinoiden Formel für wahrscheinlich gehalten und sich besonders hierüber folgendermaßen geäußert<sup>19)</sup>:

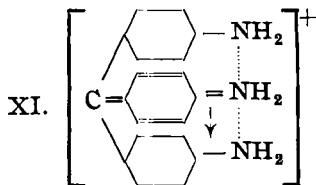
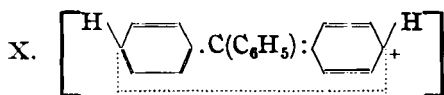
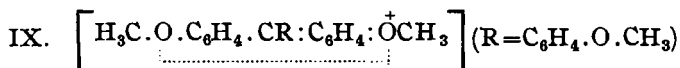
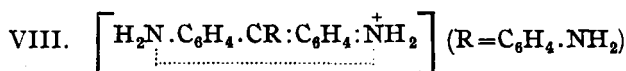
„Aber auch die Bindungs-Verhältnisse der drei Benzolreste an die Anionen der Triphenyl-carbonium-Salze lassen sich zurzeit noch nicht präzise formulieren, sondern nur unbestimmt etwa folgendermaßen ausdrücken: Die Benzolreste sind an das in zweiter Sphäre befindliche Anion ionogen gebunden; daher wird letzteres nicht von einem einzigen Benzolrest direkt, d. i. nicht einfach chinoid, sondern gleichzeitig mindestens von zwei

<sup>18)</sup> B. 54, 2593 [1921].

<sup>19)</sup> B. 54, 2580, s. hierzu auch 2609 [1921].

Benzolresten, d. i. konjugiert-chinoid, gebunden, so daß letztere dadurch in einen chinhydron-artigen oder *meri*-chinoiden Zustand geraten, die ursprünglich zentralen Valenzen ihrer Ringe mehr oder minder mit der Affinität des Anions absättigen und in diesem abnorm gelockerten Zustande zu Chromophoren von ähnlich starker Licht-Absorption werden, wie sie nach meinen letzten Arbeiten über die Triphenyl-methan-Farbstoffe auch in diesen konjugiert- oder *meri*-chinoiden Salzen vorhanden sind.“

In unserer Abhandlung „Über die angebliche Existenz farbloser Triphenyl-methyl-Salze“ sind wir nur deshalb auf diese Frage nicht eingegangen, weil sie in dieser Arbeit gar nicht diskutiert wurde. So hat auch A. Burawoy<sup>20)</sup> in einer schon früher beendeten Arbeit, die sich mit der letzten Mitteilung von Lifschitz gekreuzt hat, nachgewiesen, daß die Licht-Absorption organischer Kationen stets auf konjugierte Systeme zurückzuführen ist, und daß speziell die Triaryl-methyl-Ionen wie das Fuchsin-Ion, Trianisyl-methyl-Ion, aber auch das unsubstituierte Triphenyl-methyl-Ion gemäß den Formeln VIII, IX und X konstituiert sind.



Diese Feststellungen sind schon deshalb sehr wichtig, weil durch sie, wie nun gezeigt werde, der Versuch Lifschitz', die Farbe der Halochromie-Salze durch Bildung von Autokomplexen oder von Molekülverbindungen zu erklären, überflüssig wird. Lifschitz hat stets und auch in seiner letzten Arbeit gegenüber Einwänden von Dilthey und Dinklage<sup>21)</sup> darauf hingewiesen, daß die Farbstoffe der Malachitgrün- und Rosanilin-Reihe auch nach ihm nicht als Komplexverbindungen zu formulieren sind, sondern daß ihre Konstitution z. B. für Rosanilin durch das Schema XI wiedergegeben werden solle, wonach sie ihre Absorption im sichtbaren Spektrum ihrer intramolekular *meri*-chinoiden Struktur verdanken, welche den von A. Hantzsch<sup>22)</sup> schon früher angenommenen sog. konjugiert-chinoiden Formeln entspricht.

Für die Konstitution und damit für eine bestimmte Erklärung der Licht-Absorption der nicht basischen Triaryl-methyl-Salze  $[\text{C}_6\text{Ar}_3\text{X}]$  waren aber überhaupt keinerlei experimentelle Anhaltspunkte vorhanden. Infolgedessen hat auch A. Hantzsch zwar deren intramolekular *meri*-chinoide Struktur als wahrscheinlich angesehen, aber auf eine derartige unbewiesene Annahme und somit auf eine Erklärung der Farbe dieser Verbindungen vorläufig verzichtet. Lifschitz<sup>23)</sup> glaubt aber auch diesen Salzen deshalb, weil sie ähnlich

<sup>20)</sup> B. 64, 462 [1931].

<sup>21)</sup> B. 62, 1834 [1929].

<sup>22)</sup> B. 52, 514 [1919].

<sup>23)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 654 [1924].

den intramolekular *meri*-chinoiden Farbsalzen schmale, scharfe Banden zeigen, eine entsprechende Struktur zuschreiben zu müssen, und will ihnen nur deshalb, weil ihm eine intramolekular *meri*-chinoide Struktur wenig überzeugend erschien, eine durch Nebenvalenz-Beanspruchung erzeugte chinoide Struktur zuerteilen. Danach sollten alle den Farbsalzen optisch analogen Halochrome Molekülverbindungen chinoider Stoffe sein und die neutralen Perchlorate ihre Farbe einer Autokomplexbildung verdanken. Diese Auffassung hat er mit G. Girbes<sup>2)</sup> experimentell zu sichern versucht, aber sie auf Grund unserer und W. Diltheys Einwände neuerdings<sup>4)</sup> modifiziert.

Haben wir aber oben schon gezeigt, daß diese Auffassung unhaltbar ist, so wird sie auch überflüssig durch den Nachweis von A. Burawoy<sup>24)</sup>, daß alle farbigen Triphenyl-methyl-Salze, basische und nicht-basische, die prinzipiell gleiche und zwar intramolekular *meri*-chinoide Struktur besitzen, deren Wesen die Bildung konjugierter Systeme ist; die nur gefühlsmäßigen Bedenken Lifschitz' gegen eine derartige Struktur der Halochromie-Salze sind daher unberechtigt.

„Schwierigkeiten“ unserer Auffassung der farblosen und farbigen Triphenyl-methan-Derivate als „Valenz-Isomere“ existieren also nicht. Die Einwände gegen dieselbe beruhen zum größten Teil auf ungenügender Kenntnisnahme der kritisierten Arbeiten.

#### Zusammenfassung.

Amidierte und nicht amidierte Triaryl-methan-Derivate sind nicht prinzipiell verschieden. Es existieren:

1. Farblose Pseudosalze, d. h. homöopolare Verbindungen, vom Typus des Triphenyl-chlor-methans, Fuchsin-cyanids  $(H_2N.C_6H_4)_3C.CN$  u. a.
2. Farbige echte Salze, d. h. heteropolare Verbindungen, vom Typus des Triphenyl-methyl-Perchlorats, Fuchsinchlorids u. a. von chinoider bzw. chinolider Struktur. Doch ist ihre Farbe nicht auf den chinoiden Zustand nur eines Benzolrings, sondern vielmehr auf das hierdurch entstandene konjugierte System entsprechend den Formeln VIII, IX, X zurückzuführen.

Farblose und farbige Verbindungen stehen im Verhältnis einer „Valenz-Isomerie“ zueinander, d. h. sie unterscheiden sich nur dadurch, daß eine bestimmte Bindung in den farblosen Isomeren ester-artig (kovalent), dagegen in den farbigen Isomeren ionogen (elektrovalent) ist. Die festen Verbindungen sind entweder farblose Pseudosalze oder farbige echte Salze. Keine einzige Verbindung  $Ar_3C.X$  ist bisher zugleich in beiden Formen isoliert. Ob eine Verbindung als farbloses Pseudosalz oder farbiges echtes Salz auftritt, ist abhängig von dem positiven Charakter des Triaryl-methyl-Restes bzw. dem negativen Charakter des Säure-Restes.

Die Neigung zur Bildung farbiger echter Salze wächst:

1. mit zunehmendem positiven Charakter des Triaryl-methyl-Restes, d. h. vor allem durch Einführung positiver Gruppen ( $NR_2$ ,  $OR$ ). So ist Triphenyl-chlor-methan ein farbloses Pseudosalz, Fuchsinchlorid ein farbiges echtes Salz;
2. mit zunehmendem negativen Charakter des Säure-Restes. So ist Triphenyl-chlor-methan farblos, Triphenyl-methyl-Perchlorat farbig; Fuchsincyanid farblos, Fuchsinchlorid farbig. Aber auch die bekannte Fähigkeit anorganischer Pseudosalze, wie  $SnCl_4$ ,  $HgCl_2$ , und von Säure-Molekülen, durch Anlagerung an farblose Triphenyl-methan-Derivate diese in farbige Salze zu verwandeln, dürfte auf die Ver-

<sup>24)</sup> f. c., s. a. die auf S. 1635 folgende Arbeit.

stärkung des negativen Charakters des Säure-Restes zurückzuführen sein; doch ist ein exakter Beweis bereits für diese sehr wahrscheinliche Annahme kaum zu erbringen.

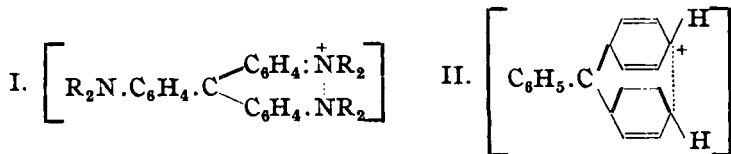
In den Lösungen der im festen Zustande farblosen, aber auch der farbigen Triaryl-methan-Derivate bestehen (soweit keine Solvolyse eintritt) im allgemeinen Gleichgewichte zwischen echten und Pseudosalzen, deren Lage gleichfalls um so mehr nach der Seite des farbigen Salzes verschoben wird, je positiver der Triaryl-methyl-Rest und je negativer der Säure-Rest ist. Auch Erhöhung der Temperatur und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wirkt in gleichem Sinne. Schließlich ist die Lage des Gleichgewichtes auch von dem Lösungsmittel abhängig. Sowohl die farblosen als auch die farbigen Derivate sind in Lösung solvatisiert, wobei die Art und der Ort der Bindung der Lösungsmittel-Moleküle offen bleiben muß.

### 251. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution, III. Mitteil.<sup>1)</sup>: Farbige Triaryl-methyl-Salze.

(Eingegangen am 28. April 1931.)

Die bisherigen Theorien der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution behandeln im allgemeinen nur Teilprobleme und sind, wie bereits aus der sehr großen Zahl von stets vorhandenen Ausnahmen hervorgeht, selten über Spekulationen hinausgekommen. Demgegenüber ist kürzlich<sup>1)</sup> unter Verzicht auf jede Hypothese eine das Gesamtproblem umfassende Theorie entwickelt worden, die auf Gesetzmäßigkeiten aufgebaut ist, die stets durch optische Messungen gestützt sind, ausnahmslos gelten und auch weiterhin systematisch nachgeprüft werden können. Das wichtigste Ergebnis war der Nachweis, daß die Licht-Absorption organischer Verbindungen sich zurückführen läßt auf zwei verschiedenartige, einfache Chromophor-Typen: 1. Ungesättigte Atome von Radikalen (R-Chromophore). 2. Konjugierte Systeme (K-Chromophore).

Besonders deutlich tritt die bisher auf diesem Gebiet herrschende große Unsicherheit bei den sehr stark untersuchten farbigen Triaryl-methyl-Salzen hervor. Wohl alle theoretisch möglichen Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen sind geäußert worden, was bereits auf das Fehlen entscheidender Tatsachen hindeutet. Im folgenden wird gezeigt werden: Alle Triaryl-methyl-Salze bzw. ihre Kationen sind chinoid (I) bzw. chinolid (II) konstituiert. Ihre Licht-Absorption ist auf konjugierte Systeme zurückzuführen<sup>2)</sup>. Aus praktischen Erwägungen werden aber die durch die positiven Gruppen NR<sub>2</sub>, O.R, S.R substituierten Triaryl-methyl-Salze und die einfachen Triaryl-methyl-Salze getrennt behandelt werden.



<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 63, 3155 [1930]; II. Mitteil.: B. 64, 462 [1931].

<sup>2)</sup> Konjugierte Systeme sollen stets durch eine punktierte Linie zwischen ihren Endatomen gekennzeichnet werden.