

**151. A. Hantzsch und A. Burawoy:
Zur Valenz-Isomerie der Triaryl-methan-Derivate.**

(Eingegangen am 22. März 1934.)

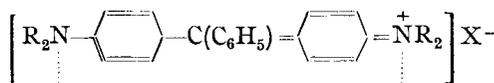
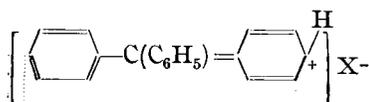
In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ wendet sich I. Lifschitz erneut gegen die von uns begründete Auffassung von der Konstitution der Triphenyl-methan-Derivate²⁾. Seine Ausführungen enthalten keinerlei neue Tatsachen, dagegen wiederum zahlreiche Behauptungen, die uns nötigen, noch einmal auf diese Frage zurückzukommen und seine Ausführungen, soweit sie sachlich wesentlich sind, zu berichtigen.

Nach der von uns vertretenen Auffassung existieren in der Triphenyl-methan-Reihe: 1) Farblose ester-artige Derivate, wie Triphenylchlor-methan und Fuchsincyanid (I); 2) Farbige salz-artige Derivate, wie Triphenyl-methylperchlorat und Fuchsinchlorid (II).

I. $\text{Ar}_3\text{C}-\text{X}$

II. $[\text{Ar}_3\text{C}]^+\text{X}^-$

Farblose und farbige Derivate sind „valenz-isomer“, d. h. sie unterscheiden sich dadurch, daß in ersteren die Bindung des Säure-Restes durch eine Atom-Bindung, in letzteren durch eine Ionen-Bindung erfolgt. Diese Auffassung erklärt den Salz-Charakter der farbigen Verbindungen. Die zweite wichtige Eigenschaft dieser Verbindungen, die Farbe, ist vor vielen Jahren von dem einen von uns³⁾ im speziellen Falle der basischen Triphenyl-methan-Farbstoffe auf ihre sogenannte konjugiert-chinoide Konstitution zurückgeführt und experimentell begründet worden. Bei den Ionen der nicht durch positive Gruppen substituierten Derivate, z. B. dem Triphenyl-methyl-Ion, ist hingegen ausdrücklich von einer Angabe der feineren Struktur des farbigen Ions und somit von einer Erklärung der Farbe Abstand genommen worden, weil damals⁴⁾ keine Tatsachen bekannt waren, die zu einer bestimmten Auffassung berechtigen konnten. Erst durch die neueren Untersuchungen des anderen von uns über die Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution organischer Verbindungen ist auch die hier vorhandene Lücke ausgefüllt worden. Danach ist die starke Licht-Absorption dieser Kationen (wie aller organischen Kationen auf konjugierte Systeme zurückzuführen, z. B. III und IV. Ein prinzipieller Unterschied zwischen substituierten und unsubstituierten Triphenyl-methyl-Ionen besteht nicht. Wir haben verschiedentlich²⁾ zu diesen Fragen Stellung genommen und halten sie im Prinzip für endgültig gelöst.



Bevor wir auf eine Reihe von erneut erhobenen angeblichen Einwänden von I. Lifschitz gegen diese Auffassung eingehen, sei nochmals kurz die Unhaltbarkeit seiner hypothetischen Vorstellungen dargelegt.

¹⁾ I. Lifschitz, Ztschr. wiss. Photogr. **32**, 131 [1933].

²⁾ A. Hantzsch, B. **54**, 2573 [1921]; derselbe u. A. Burawoy, B. **63**, 1181 [1930]; **64**, 1622 [1931], **66**, 1435 [1933]; A. Burawoy, B. **64**, 1635 [1931], **66**, 228 [1933].

³⁾ A. Hantzsch, B. **52**, 514 [1919].

⁴⁾ A. Hantzsch, B. **54**, 2573 [1921].

Danach sollen neben den farblosen ester-artigen Verbindungen (I) auch farblose Carboniumsalze existieren (V), die aus ersteren im Sinne von A. Werner durch Einlagerung eines Lösungsmittel-Moleküls und gleichzeitige Heraus-



drängung des Säure-Restes entstanden sein sollen. I. Lifschitz glaubte die Existenz der farblosen Salze durch die Tatsache bewiesen zu haben, daß Verbindungen wie Triphenylmethyl-rhodanid und Triphenylmethyl-perchlorat in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Aceton, Alkohol, Nitro-benzol, in denen sie farblos gelöst sind, Leiter der Elektrizität sind⁵⁾. Wir haben demgegenüber eindeutig und quantitativ durch optische Messungen, Leitfähigkeits-Messungen und kinetische Messungen der Diazo-essigester-Zersetzung nachweisen können, daß in diesen farblosen Lösungen Hydrolyse oder Alkoholyse eintritt, und daß die Leitfähigkeit von der gebildeten Säure her stammt⁶⁾.

Bereits in unserer letzten Arbeit⁷⁾ haben wir gegenüber Lifschitz darauf hingewiesen, daß die der Hydrolyse anheimfallenden Salze keineswegs hypothetische farblose Carboniumsalze, sondern vielmehr die existierenden farbigen Carboniumsalze sind; ferner, daß wir selbstverständlich nur beabsichtigt haben, die von I. Lifschitz angeführten Gründe für die Existenz farbloser Salze als nicht stichhaltig nachzuweisen, und daß es uns natürlich vollkommen fern lag, den überflüssigen Nachweis zu liefern, daß diese hypothetischen Salze nicht einmal intermediär existieren können. Wir können daher nur bedauern, daß I. Lifschitz diese berichtigten Behauptungen ohne jede Begründung erneut aufstellt.

Wir stellen also nochmals fest: Es existieren keine Tatsachen oder auch theoretische Gründe, welche die Existenz farbloser Carboniumsalze erforderlich machen. Ihre Existenz muß also aus jeder Diskussion gestrichen werden.

Nach Lifschitz (l. c.) sollten ferner diese (nach obigem nicht existierenden) farblosen Carboniumsalze durch Polymerisation in chinolide assoziierte farbige Salze der Formel VI übergehen. Sie sollten also nicht Isomere, sondern Polymere der ester-artigen farblosen Triphenyl-methyl-Derivate sein. Wir haben demgegenüber gezeigt, daß Assoziation mit dem Auftreten der Farbe, also mit der Bildung farbiger Carboniumsalze, in keiner Beziehung steht. Wir begnügen uns hier, nochmals auf unsere früheren Ausführungen⁸⁾ zu verweisen. I. Lifschitz hat auf Grund dieser Einwände seine Auffassung weitgehend aufgegeben. Danach ist also unsere Kritik und Widerlegung seiner Ansichten sowohl hinsichtlich der farblosen Carboniumsalze, als auch in diesem Punkte im vollen Umfange berechtigt gewesen. Bedauerlich sind nur die Versuche von I. Lifschitz, durch neue Einwände gegen unsere eigene Auffassung von dieser Tatsache abzulenken. Auf eine große Anzahl von

⁵⁾ I. Lifschitz u. G. Girbes, B. **61**, 1463 [1928], **64**, 161 [1931].

⁶⁾ A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **63**, 1181 [1930], **64**, 1622 [1931].

⁷⁾ A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **64**, 1627 [1931]. Wir möchten ausdrücklich auf die eingehenderen Ausführungen dieser Mitteilung verweisen, die wir in vollem Umfange aufrecht erhalten.

⁸⁾ A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **63**, 1190 [1930], **64**, 1627 [1931].

Behauptungen untergeordneter Bedeutung verzichten wir einzugehen, solange für diese keine Tatsachen oder Begründungen angeführt werden.

Nach der neueren, wiederum ohne jede Begründung geäußerten, modifizierten Auffassung von I. Lifschitz sollen nunmehr die hypothetischen farblosen Carboniumsalze (V) sich in nicht minder hypothetische isomere komplexe chinolide Verbindungen der Formel VII umlagern, wobei R irgendein Molekül und nur im extremen Falle ein zweites Carboniumsalz-Molekül selbst (VI) sein soll.

Demgegenüber stellen wir fest: 1) Diese Auffassung wird durch keine einzige Tatsache gestützt. 2) Es werden hypothetische farblose Carboniumsalze (V) und hypothetische farbige komplexe Carboniumsalze (VII) angenommen. 3) Ebenso wird eine neue, nicht weniger hypothetische Isomerie zwischen diesen beiden Salzformen (V und VII) angenommen. 4) Verbindungen aus Triaryl-methan-Derivaten, die sich im Sinne von A. Werner durch Einlagerung von Substituenten bilden, sind längst bekannt. Solche Stoffe sind beispielsweise die Salze des Triphenylmethyl-pyridiniums oder des Triphenylmethyl-ammoniums. Diese Salze sind aber nicht farbig, sondern farblos. Nach I. Lifschitz müßten außerdem aber noch Isomere mit unbekannter Bindung der eingelagerten Moleküle existieren, also Einlagerungen in verschiedener Weise erfolgen können. Auch diese Hypothese ist abzulehnen, solange nicht wenigstens ein einziger Beweis für die Existenz solcher Salze erbracht wird. 5) I. Lifschitz sieht sich gezwungen, um seine Auffassung aufrecht erhalten zu können, Einlagerungen eines Moleküls Schwefelsäure oder eines Moleküls Zinnchlorid, ja sogar eines Moleküls Triphenylmethyl-perchlorat im Sinne von A. Werner (!) anzunehmen. Ist kein Beweis für die Existenz eines farbigen komplexen Triaryl-methyl-Salzes vorhanden, so sollten wenigstens andere Salze als Beispiele genannt werden, bei denen derartige Moleküle in Kationen eingelagert sind.

6) Endlich sei nochmals daran erinnert⁹⁾, daß „gegen die Auffassung der farbigen Carboniumsalze als Molekülverbindungen bereits die Existenz der farbigen neutralen Perchlorate spricht, 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. farbig 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 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.“ Da Lifschitz diese Ausführungen ohne jede Begründung nicht anerkennt, so hätte er doch wenigstens Beispiele dafür anführen sollen, daß steigende Temperatur die Bildung einer Molekülverbindung erleichtert.

Es existiert also auch hier keine Tatsache, die seine Auffassung stützt oder auch nur theoretisch erforderlich macht. Dagegen zwingt sie zu der Annahme zahlreicher neuer Hypothesen und Isomerien und steht schließlich im Widerspruch zu einer Reihe von Tatsachen. Um so merkwürdiger ist es, daß I. Lifschitz zu einer solchen Auffassung meint: „Eine besondere Theorie der Carboniumsalze, neue Hypothesen, Isomerien sind also nicht nötig (!), alle physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tritan-Derivate zu erklären,“ und daß er ferner behauptet, „Einwände gegen

⁹⁾ A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 64, 1630 [1931].

unsere Auffassung können wohl gegen Einzelheiten erhoben werden, grundsätzlich schwerwiegende Bedenken gegen unsere Auffassung im allgemeinen sind aber m. E. nicht erhoben worden.“ Wir haben dagegen „nur“ die Existenz farbloser Carboniumsalze, die Beziehungen zwischen Assoziation und Farbsalz-Bildung, sowie die Auffassung der Carboniumsalze als Komplexverbindungen, also alle experimentell prüfbar Ansichten von I. Lifschitz, als unrichtig nachgewiesen.

Als einzige „Begründung“ für seine Annahme führt I. Lifschitz an, daß unsere Carboniumsalze, ebenso wie die *meri*-chinoiden Verbindungen, Farbstoffe, Chinhydrone, Molekülverbindungen der Chinone und ungesättigten Ketone farbig sind. Sie sind aber chinolide Verbindungen und daher befähigt, in ähnlicher Weise wie obige Verbindungen intensiv farbige Molekülverbindungen zu bilden.

Es bedarf keiner näheren Erläuterung, daß eine derartige Behauptung und unbestimmte Vorstellung keineswegs die Farbe der Carboniumsalze erklärt, wie Lifschitz meint, zumal da durch die Untersuchungen des einen von uns der Nachweis erbracht worden ist, daß die Absorption der unsubstituierten Carbonium-Ionen ebenso von den vorhandenen konjugierten Systemen herrührt, wie die Absorption der durch positive Gruppen substituierten Triphenyl-methyl-Ionen, die ja auch nach Lifschitz keine Komplexionen darstellen.

Nach I. Lifschitz soll eine derartige Formulierung (III) unwahrscheinlich sein: „Zur Erklärung der Absorption erwähnen Hantzsch und Burawoy neuerdings konjugierte *meri*-chinoide Formeln, die sich von den unsrigen dadurch unterscheiden, daß sie rein intramolekulare Nebervalenzen enthalten. Wir halten Formel III für an sich sehr unzweckmäßig und künstlich, vor allem aber für ungeeignet, die vorbesprochenen Schwierigkeiten aus dem Wege zu räumen. Die punktierte Verbindungslinie hat keine klare und kontrollierbare physikalische Bedeutung.“

Derartige gefühlsmäßige Ausführungen besitzen zweifellos keinerlei Bedeutung. Auch hat der eine von uns wiederholt¹⁰⁾ darauf hingewiesen, daß nicht die Formulierung, sondern die den Formulierungen zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten, ihr Inhalt, wesentlich sind, also nicht die aus Zweckmäßigkeits-Gründen gewählte punktierte Verbindungslinie oder die chinolide Schreibweise, sondern das vorhandene konjugierte System. Zwischen der Lifschitzschen chinoliden Formel und der unsrigen besteht also der grundlegende Unterschied, daß die erstere infolge ihrer formellen Natur inhaltslos ist, während die unsrige die wichtige, experimentell erwiesene Tatsache zum Ausdruck bringt, daß diese Verbindung ein die Absorption verursachendes konjugiertes System enthält. Mit dem Begriff der Nebervalenzen hängt diese Bezeichnungsweise nicht zusammen¹¹⁾.

Nunmehr sei auf die von I. Lifschitz gegen unsere Auffassung geäußerten und trotz ihrer Berichtigung erneut wiederholten, angeblichen sieben „Einwände“ eingegangen. Von diesen scheidet aus: Nr. 3) „Die optischen Untersuchungen dieses Forschers widersprechen überdies seiner Isomerie-Hypothese“ und Nr. 7) „Dem Kohlenstoff muß willkürlich in den Halochromen die Koordinationszahl 3 zugeschrieben werden, was zu allerlei Widersprüchen

¹⁰⁾ A. Burawoy, B. **64**, 490 [1931], **65**, 942 [1932]; Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 145 [1932].

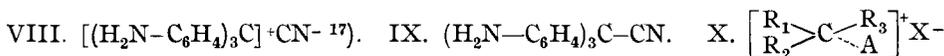
¹¹⁾ s. hierzu auch A. Burawoy, B. **66**, 1435 [1933], Anm. bei der Korrektur.

führt“, weil diese Punkte nicht begründet und auch nicht verständlich sind. Weiterhin Nr. 4) „Farbe und Elektrolyt-Charakter gehen entgegen der Theorie von A. Hantzsch nicht parallel“, weil es unrichtig ist, daß eine derartige Beziehung nach unserer Auffassung existieren muß¹²⁾. Auch Nr. 6) „Die Theorie von Hantzsch erklärt ebensowenig die charakteristische farbstoffähnliche Absorption der Halochromen“ scheidet aus, weil, wie schon wiederholt¹³⁾ erwähnt, dieser Autor schon vor etwa 13 Jahren¹⁴⁾ ausdrücklich betont hat, daß seine Komplexformel über die feinere Struktur des Kations und somit über die Farbe nichts aussagen soll. Auch ist diese Lücke inzwischen von dem anderen von uns auf Grund neuer Tatsachen ausgefüllt worden¹⁵⁾.

Zu Nr. 5) „Die Theorie von Hantzsch erklärt weder, warum überhaupt jemals ein Übergang von I in II statt hat, noch welche Rolle dem Lösungsmittel, das doch die Lage des Gleichgewichts bestimmt, dabei zukommt“ sei bemerkt: Wir haben bereits früher¹⁶⁾ ausgeführt, daß der Übergang von I in II, was fast selbstverständlich ist, dann erfolgt, wenn das Kation genügend positiv oder das Anion genügend negativ wird, und daß Lösungsmittel durch Solvat-Bildung mit dem Kation oder Anion deren positiven oder negativen Charakter verstärken bzw. die Bindekräfte zwischen Kation und Anion schwächen.

Unter Nr. 2) behauptet Lifschitz „Einen Beweis der Isomerie hat Hantzsch nicht gegeben“. Wir bemerken hierzu, daß, nachdem die Assoziation und die Bildung einer Molekülverbindung ausgeschlossen worden ist, eine andere Erklärung als die durch „Valenz-Isomerie“ nicht möglich ist und somit indirekt ein Beweis für diese erbracht ist. Direkte Beweise hierfür sind die Existenz des farbigen festen Triphenylmethyl-perchlorats und die Tatsache, daß das in absoluter Schwefelsäure praktisch vollkommen in Ionen gespaltene Triphenylmethyl-sulfat in diesem Medium nicht assoziiert ist. Demgegenüber behauptet aber Lifschitz wiederum ohne Begründung, daß nach seiner angeblich „einfacheren Theorie“ ersteres polymer sei und letzteres eine Molekülverbindung darstelle.

Es genügt zur Charakterisierung dieser unbegründeten Ansichten hinzuzufügen, daß im Gegensatz zu den unsubstituierten und durch Hydroxylgruppen substituierten Triphenyl-methyl-Salzen die durch Aminogruppen substituierten von I. Lifschitz selbst ausdrücklich nicht als Komplexverbindungen betrachtet werden. Damit wird also auch von ihm zugegeben, daß letztere (z. B. VIII) „Valenz-Isomere“ der entsprechenden farblosen Derivate (z. B. IX) in unserem Sinne darstellen.



Letztere Feststellung kennzeichnet auch die Unkonsequenz und Unhaltbarkeit der unter Nr. 1 ausgesprochenen Behauptung „Zunächst nimmt Hantzsch

¹²⁾ s. hierzu die Ausführungen von A. Burawoy, B. **64**, 1635 [1931].

¹³⁾ vergl. z. B. A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **64**, 1632 [1931].

¹⁴⁾ A. Hantzsch, B. **54**, 2580, 2609 [1921].

¹⁵⁾ A. Burawoy, B. **64**, 1635 [1931].

¹⁶⁾ vergl. u. a. unsere Zusammenfassung B. **64**, 1634 [1931].

¹⁷⁾ Solche farbigen Salze entstehen nach I. Lifschitz, B. **52**, 1919 [1919], bei der Bestrahlung der farblosen alkoholischen Cyanid-Lösungen mit ultravioletttem Licht. Ihre Existenz ist schon früher, B. **28**, 66 [1895], von A. Hantzsch nachgewiesen worden.

zur Erklärung der Halochromie-Erscheinung eine neue Isomerie-Art an, die an sich zwar durchaus existieren könnte, deren Annahme aber weder hier, noch bei anderen Stoffklassen unbedingt erforderlich ist.“ Hinzukommt, daß diese neue Isomerie-Art gar nicht zur Erklärung der Halochromie-Erscheinung angenommen worden ist, da, wie schon oben erwähnt, diese ausdrücklich durch diese Auffassung gar nicht erklärt werden sollte¹⁸⁾. Die Beziehungen zwischen farblosen und farbigen Triaryl-methan-Derivaten, d. i. die Valenz-Isomerie, und die Struktur der farbigen Ionen, bzw. die Ursache ihrer tiefen Farbe, sind zwei völlig unabhängige Probleme. Diese sieben Punkte enthalten also sämtlich keine Einwände gegen unsere Auffassung.

Schließlich setzt I. Lifschitz in seiner letzten Arbeit auseinander, daß die Existenz optisch aktiver Carbonium-Ionen für unsere Auffassungen von entscheidender Bedeutung ist. Nach unserer Auffassung soll die Existenz solcher Salze in optisch aktiven Isomeren nicht wahrscheinlich sein. Dagegen soll seine Auffassung die Existenz optisch aktiver Salze entsprechend der obigen Formel X verständlich machen, da hierbei sich 4 Substituenten um das C-Atom befinden. Als einzigen Beleg hat I. Lifschitz eine Untersuchung von E. S. Wallis¹⁹⁾ angeführt, nach welcher optisch aktive Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-carbonium-Ionen existieren sollten. Inzwischen hat aber Wallis²⁰⁾ selbst seine frühere Annahme berichtigt; auch M. Polanyi und E. Bergmann²¹⁾ haben nachgewiesen, daß Phenyl-methyl-carbonium-Ionen nicht optisch aktiv sein können. Somit sind bis heute keine optisch aktiven Carbonium-Ionen bekannt. Alle hieraus gezogenen Folgerungen von I. Lifschitz entfallen hierdurch. Zum Schluß möchten wir auf unsere früheren eingehenderen Ausführungen verweisen²²⁾.

Zusammenfassung²³⁾.

1) Es existieren keine Tatsachen oder theoretischen Gründe, die die Annahme farbloser Carboniumsalze erforderlich machen. — 2) Assoziation und Bildung von farbigen Carboniumsalzen stehen in keiner Beziehung zueinander. — 3) Die Annahme, daß die farbigen Carboniumsalze Komplexsalze seien, ist durch keine einzige Tatsache belegt. Sie führt zu einer Reihe neuer Hypothesen und Isomeren und steht im Widerspruch zu einer Reihe von Tatsachen. — 4) Es existieren in der Triaryl-methan-Reihe: a) Farblose Pseudosalze, d. h. homöopolare Verbindungen, vom Typus des Triphenylchlor-methans, Fuchsincyanids, $(H_2N-C_6H_4)_3C-CN$, u. a. b) Farbige echte Salze, d. h. heteropolare Verbindungen, vom Typus des Triphenylmethyl-perchlorats, Fuchsinchlorids u. a. von chinoider bzw. chinolider Struktur. Ihre Farbe ist auf das Vorhandensein konjugierter Systeme entsprechend Formeln III und IV 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.

¹⁸⁾ Auf die Frage, ob diese Isomerie-Art bei anderen Stoffklassen anzunehmen ist oder nicht, soll in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden, s. hierzu A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **65**, 1066 [1932].

¹⁹⁾ E. S. Wallis, *Proceed. Nat. Acad. Science* **16**, 215 [1930]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **53**, 2253 [1931].

²⁰⁾ E. S. Wallis u. F. H. Adams, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 3838 [1933].

²¹⁾ E. Bergmann u. M. Polanyi, *Naturwiss.* **21**, 378 [1933].

²²⁾ s. insbesondere A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **64**, 1622 [1931].

²³⁾ s. auch unsere Zusammenfassung B. **64**, 1634 [1931].