

Bodendorf vorgeschlagene Schema für den Mechanismus der Ester-Kondensationen stützt sich auf wenig wahrscheinliche intermediäre Umwandlungen und widerspricht den experimentellen Tatsachen. Um die Erfahrung, daß die Ester vom Typus $\begin{matrix} R \\ > \\ R' \end{matrix} \text{CH.CO.O.C}_2\text{H}_5$ zur Auto-kondensation unfähig sind, die mit seinem Schema nicht gut stimmt, erklären zu können, führt Bodendorf den Begriff des „Abschirmungs-Effekts“ ein. Wie wenig überzeugend diese Erklärung wirken muß, folgt schon daraus, daß der Iso-butyrnaldehyd in Gegenwart verschiedener kondensierender Agenzien leicht eine Kondensation mit sich selber eingeht¹⁰⁾.

Nach Bodendorf soll sein Schema allgemein anwendbar sein für ein großes Gebiet mannigfaltiger Kondensationen der Carbonylverbindungen, wobei die Rolle des kondensierenden Mittels in allen Fällen darauf beschränkt bleibt, den Prozeß der Enolisierung der zweiten Kondensations-Komponente katalytisch zu beschleunigen. Die Bestrebung, in der großen Vielfältigkeit der Kondensationen der Carbonylverbindungen das ihnen allen Gemeinsame herauszufinden, ist sehr zweckmäßig. Diese Bestrebung kann aber nur dann fruchtbar sein, wenn das Gemeinsame, das diese Umwandlungen zusammenfaßt, richtig definiert und die spezifische Rolle der verschiedenen Agenzien in verschiedenen Fällen richtig bewertet wird. Die Frage der Beziehungen der „Ester-Kondensationen“ zu den Kondensationen der Carbonylverbindungen im allgemeinen ist in meiner schon oben erwähnten Abhandlung „Über die Kondensationen der Carbonyl-Verbindungen“ ausführlich besprochen.

65. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die Konstitution der Triarylmethyl-Derivate.

(Eingegangen am 8. Januar 1935.)

Kürzlich hat I. Lifschitz¹⁾ es für notwendig gehalten, auf unsere Veröffentlichungen über die Konstitution der Triarylmethyl-Derivate²⁾ nochmals zurückzukommen. Da seine Ausführungen nichts wesentlich Neues enthalten und wiederum fast nur aus unbegründeten Behauptungen und unrichtigen Darstellungen des wahren Sachverhalts bestehen, hätten wir keine Veranlassung, hierauf nochmals einzugehen. Allein da die dem Problem fernstehenden Fachgenossen durch die Ausführungen von I. Lifschitz irreführt werden könnten, sei die Streitfrage kurz dargelegt.

Nach I. Lifschitz³⁾ sollten neben den farblosen, ester-artigen Triphenylmethyl-Derivaten vom Typus des Triphenyl-chlor-methans und den farbigen Salzen vom Typus des Triphenylmethyl-perchlorats auch farblose echte Carbonium-Salze von der Formel I existieren, die nach ihm eine Vorstufe der farbigen Carbonium-Salze sein würden.



¹⁰⁾ vergl. z. B. Kirchbaum, Monatsh. Chem. **25**, 249 [1904]; Brauchbar, Monatsh. Chem. **17**, 643 [1896].

¹⁾ I. Lifschitz, B. **67**, 1413 [1934].

²⁾ A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **63**, 1181 [1930], **64**, 1622 [1931], **67**, 793 [1934].

³⁾ I. Lifschitz u. G. Girbes, B. **61**, 1463 [1928].

Diese Auffassung wurde im wesentlichen durch die Tatsache zu stützen versucht, daß Triarylmethyl-perchlorate und -rhodanide in Alkohol, Aceton u. a., in denen sie farblos gelöst sind, den elektrischen Strom leiten. Wir haben dagegen in unseren unter ²⁾ zitierten Arbeiten 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 eingetreten ist, und daß die Leitfähigkeit von den gebildeten Säuren, also nicht von farblosen Carbonium-Salzen, her stammt.

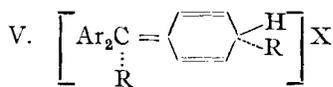
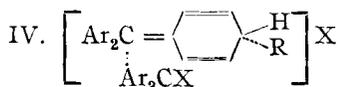
Allein, trotz Widerlegung der sämtlichen, von ihm aufgeführten, angeblichen experimentellen Beweise für die Existenz farbloser Carbonium-Salze hält I. Lifschitz daran fest, daß „farblose Salze existieren, wenn sie auch vielleicht nur intermediär der Hydrolyse vorausgehen“. Damit ist aber indirekt zu gegeben, daß unsere Kritik berechtigt gewesen ist.

I. Lifschitz versucht nunmehr zum dritten Mal, die Aufmerksamkeit von dieser für die Beurteilung der Polemik wichtigen Tatsache abzulenken, indem er uns die Absicht zuschreiben will, daß wir auch das intermediäre, bisher nicht nachgewiesene Auftreten solcher Salze widerlegen wollten. Wir sehen uns daher zum dritten Mal veranlaßt, dies zu berichtigen. Wir haben uns nur mit Tatsachen und nicht mit unnötigen Spekulationen befaßt und brauchen daher auch nicht über hypothetische, niemals nachgewiesene Verbindungen zu diskutieren.

Neben den farblosen, ester-artigen Triphenylmethan-Derivaten (II) existieren nach unseren Ausführungen nur farbige Triphenylmethyl-Salze (III), die sich von ersteren prinzipiell dadurch unterscheiden, daß in ihnen die Säurereste ionogen gebunden sind. Nach I. Lifschitz³⁾ sollten dagegen diese farbigen Salze polymere Formen seiner hypothetischen farblosen Car-



bonium-Salze sein (IV), was er experimentell zu begründen versuchte. Von uns, aber auch gleichzeitig von W. Dilthey⁴⁾, ist jedoch die Unhaltbarkeit dieser Assoziations-Hypothese experimentell nachgewiesen worden. Erst darauf hat I. Lifschitz⁵⁾ seine Auffassung dahin modifiziert, daß die farbigen Salze nicht nur Polymere der farblosen echten Salze gemäß Formel IV sein können, sondern daß sie auch in Medien, wie absol. Schwefelsäure, Phenol und Nitro-benzol, in denen man etwa 50—60% des einfachen Molekulargewichts finde, als Komplex-Salze von der Formel V gelöst sein können.



Hieraus folgt, daß auch unsere Kritik der Assoziations-Hypothese von I. Lifschitz in vollem Umfange berechtigt gewesen ist, obgleich I. Lifschitz die Verhältnisse unrichtig so darzustellen sucht, als ob er diese Ansicht schon vorher vertreten hätte.

Von seinen ersten Ausführungen unterscheidet sich aber seine neue Auffassung durch das Fehlen einer experimentellen Beweisführung und durch

⁴⁾ W. Dilthey u. Mitarbeiter, B. 62, 2738 [1929].

⁵⁾ B. 64, 161 [1931].

große Vieldeutigkeit. Findet man nämlich in einer Lösung höhere als normale Molekulargewichte oder ist, wie bei den festen farbigen Triarylmethyl-perchloraten, eine Molekülverbindung unmöglich, so sei nach I. Lifschitz Assoziation die Ursache der Farbe; findet man kleinere Molekulargewichte, so sei die Bildung einer Molekülverbindung Ursache der Farbe. In Wirklichkeit ist aber keine einzige Stütze für die Annahme einer Beziehung zwischen Farbe und Assoziation oder für die Annahme einer Molekülverbindung vorhanden. Alle vorhandenen Erscheinungen lassen sich ohne diese komplizierte Assoziations- oder Molekülverbindungs-Hypothese einfacher erklären. Denn die Auffassung von I. Lifschitz führt zu zahlreichen, sehr merkwürdigen und einzigartigen Folgerungen, die im folgenden kurz angeführt seien:

1) I. Lifschitz sieht sich gezwungen, um seine Auffassung aufrecht erhalten zu können, einzigartige, noch niemals beobachtete Einlagerungen eines Moleküls Schwefelsäure oder eines Moleküls Zinnchlorid, ja sogar eines Moleküls Triphenylmethyl-perchlorat in das Kation anzunehmen.

2) Daß die Intensität der Farbe, d. h. die Konzentration der Farbsalze mit der Temperatur zunimmt, soll durch Zunahme der Assoziation oder Bildung einer Molekülverbindung mit steigender Temperatur erklärt werden. Bekanntlich werden aber Assoziationen durch steigende Temperatur umgekehrt zerstört.

3) Daß farblose Pseudosalze wie die Triphenylmethyl-halogenide und -rhodanide sich in Chloroform, Acetylen-tetrachlorid u. a. tief farbig lösen, soll auch durch eine Assoziation beim Übergang vom festen Zustand in den gelösten Zustand zu erklären sein; denn auch nach I. Lifschitz ist hier infolge der Indifferenz dieser Lösungsmittel die Bildung einer Molekülverbindung ebenso wenig möglich, wie eine Assoziation.

4) Die schwach farbigen, also nur wenig farbiges Salz enthaltenden Lösungen der Perchlorate in Chloroform besitzen Molekulargewichte von 150—280%, während selbst unter der günstigsten, aber bestimmt unrichtigen Annahme, daß die Perchlorate vollständig als farbige, und zwar undissoziierte, Salze von der Konstitution IV gelöst wären, nur ein Molekulargewicht von 200% zu erwarten wäre.

5) Die Triarylmethyl-Salze zeigen in den verschiedensten Lösungsmitteln wie Chloroform, Phenol, Schwefelsäure, Schwefeldioxyd u. a. stets fast identische Absorptionsbanden, die nur unwesentlich infolge von Solvat-Bildung verschoben sind. Nach I. Lifschitz müßte es danach für die Absorption von geringer Bedeutung sein, ob so verschiedene Moleküle wie Triphenylmethyl-perchlorat, Schwefelsäure, Zinnchlorid, Phenol oder Schwefeldioxyd in die Kationen eingelagert sind. Dies steht aber in direktem Widerspruch zu seiner Hypothese, daß das eingelagerte Molekül von entscheidender Bedeutung für das Auftreten der Farbbande sein soll, sowie zu der Erfahrungstatsache, daß die Farbe, z. B. eines Chinons oder eines Ketons bekanntlich sehr beträchtlich durch das addierte zweite Molekül verändert wird.

6) Daß die Auffassung von I. Lifschitz zu einer Reihe von ebenso neuen wie merkwürdigen Isomeren führt, haben wir kürzlich ausgeführt, so daß wir hierauf nur verweisen möchten⁶⁾.

⁶⁾ B. 67, 793 [1934].

7) I. Lifschitz will eine Stütze seiner Auffassung der farbigen Carbonium-Salze als Molekülverbindungen darin sehen, daß sie ebenso wie die *merichinoiden* Salze, Farbstoffe, Chinhydrone und Molekülverbindungen der Chinone farbig sind. Allein dies erledigt sich dadurch, daß bekanntlich die meisten Farbsalze (bzw. ihre Kationen) keine Molekülverbindungen sind. Auch wird diese willkürliche Annahme durch die oben unter 5) aufgeführten Tatsachen widerlegt.

Die Absorption der farbigen Carbonium-Salze ist, wie der eine von uns⁷⁾ gezeigt hat, ebenso auf polare konjugierte Systeme zurückzuführen, wie überhaupt die Absorption fast aller organischer Kationen. Wenn I. Lifschitz dies als „Spekulationen“ Burawoys bezeichnet und sogar meint: „Auf die zahlreichen und sehr ausgedehnten Publikationen Burawoys kann und braucht hier nicht eingegangen werden“, so steht er zweifellos noch im Banne der Tatsache, daß bisher die Untersuchungen über Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution einen stark spekulativen Charakter besaßen. Dies gilt aber nur weitgehend für seine eigenen, dieses Problem betreffenden Arbeiten und im besonderen auch für die von ihm behauptete „Existenz“ farbloser, intermediär existierender Carbonium-Salze und für seine Auffassung der farbigen Carbonium-Salze als Molekülverbindungen.

Demgegenüber sei aber bemerkt, daß die Ausführungen des einen von uns (A. Burawoy) über die Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution keine Spekulationen sind, sondern durch zahlreiche Beispiele belegte und ausnahmslos geltende Gesetzmäßigkeiten enthalten. Die obigen Bemerkungen von I. Lifschitz zeigen nur, wie bereits einige frühere ähnliche⁸⁾ Bemerkungen vermuten ließen, daß er dessen zahlreiche und umfangreiche Arbeiten ebenso ungenau gelesen hat, wie die älteren Arbeiten des anderen von uns (A. Hantzsch), worauf wir schon früher hingewiesen haben⁹⁾.

In kurzer Zusammenfassung: Die Konstitution der farblosen und farbigen Triarylmethyl-Derivate ist im Prinzip endgültig geklärt. Es existieren nur farblose, ester-artige Triarylmethyl-Derivate und farbige Triarylmethyl-Salze. Beide unterscheiden sich prinzipiell von einander dadurch, daß nur in letzteren die Säurereste ionogen gebunden sind. Die Farbe der Carbonium-Salze ist auf das Vorhandensein von konjugierten Systemen in ihren Kationen zurückzuführen.

⁷⁾ A. Burawoy, B. **64**, 490, 1635 [1931], **66**, 228 [1933].

⁸⁾ B. **66**, 1441, Anmerk. [1933].

⁹⁾ B. **64**, 1622 [1931].