

trägt das absolute Reduktionsvermögen des Succindialdehyds 36.23 pCt. von dem des Traubenzuckers, das molekulare aber 17.24 pCt. Man kann so den Gehalt einer wässrigen Lösung quantitativ bestimmen; einfacher, aber nicht so genau, lässt sich diese Bestimmung mit Phenylhydrazin ausführen. Es hat sich herausgestellt, dass 1 g Succindialdehyd in 100 ccm Wasser so viel Phenylhydrazon liefert, wie 0.9 g davon entsprechen.

Die übrigen Modificationen. Die feste Form III des Succindialdehyds erhält man, wenn die geschmolzene glasige Form bei ca. 50° in Wasser der gleichen Temperatur getropft wird. Beim Abkühlen erstarrt der nicht gelöste Antheil in weissen Krystalldrusen vom Schmp. 64°. Nach den Resultaten der Analyse liegt kein Hydrat vor. Die Molekulargrösse konnte wegen der Schwierigkeit, hinreichende Mengen zu beschaffen, nicht bestimmt werden.

Die feste Form IV wird in kleinen Mengen beim Abdunsten einer benzolischen Lösung des reinen Aldehyds gewonnen. Sie krystallisirt in feinen, langen Nadeln und schmilzt zwischen 130—140°.

Die amorphe Form V oder Parasuccinaldehyd wird gewonnen beim Stehenlassen einer Acetonlösung des Aldehyds mit wasserfreier Oxalsäure. Sie bildet ein undeutlich krystallinisches, weisses Pulver, welches von allen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen wird. Die Substanz zersetzt sich bei 90—100° und geht dabei in geringem Maasse, ebenso wie beim Kochen mit Salzsäure, in die einfache Form über.

$C_4H_6O_2$. Ber. C 55.82, H 6.98.

Gef. » 56.24, » 6.85.

Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Dr. Heinrich Wieland für seine ausgezeichnete Unterstützung herzlich danken.

186. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Ein Beitrag zur Farbtheorie.

Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. März 1902.)

Bei der weiteren Verfolgung des Studiums der basischen Eigenschaften des Sauerstoffs¹⁾ haben wir schon seit längerer Zeit die sauerstoffhaltigen Derivate des Triphenylmethans in den Kreis unserer Untersuchung gezogen, weil das Aurin nach Dale und Schorlemmer

¹⁾ Diese Berichte 34, 2679, 3612 [1901].

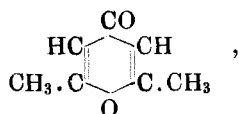
so hervorragend basische Eigenschaften besitzt. Wir wurden dadurch veranlasst, uns auch mit der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Constitution zu beschäftigen, welche in dieser Mittheilung besonders berücksichtigt werden soll. Die Arbeit, welche einen unerwartet grossen Umfang angenommen hat, ist noch nicht abgeschlossen. Wir sind aber genöthigt, uns durch eine vorläufige Veröffentlichung das Recht zur weiteren Fortsetzung zu wahren, da sich in der Chemikerzeitung vom 19. Februar d. J. die Notiz befindet, dass Hr. W. Feuerstein am 18. Januar in einer Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Mülhausen über Phenyldianisylmethan vorgetragen hat, welches zu den von uns bearbeiteten Körpern gehört.

Dibenzalaceton.

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildete der auffallende Umstand, dass die Oxoniumsalze des Dibenzalacetons eine intensive Färbung zeigen. Das salzsaure Salz ist, wie schon Claisen beobachtet hat, intensiv orange gefärbt. Das jodwasserstoffsäure Salz ist sogar schwarz.

Rührt man zerriebenes Jodkalium mit syrupdicker Phosphorsäure an, so scheiden sich bei Zusatz einer Benzollösung von Dibenzalaceton schwarze, haarfeine Nadeln aus, die man für ein Perjodid halten könnte. Dieselben bestehen aber nur aus dem jodwasserstoffsäuren Salz, da die Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ganz farblos wird.

Was den Grund der Färbung der Salze des Dibenzalacetons betrifft, so werden wir weiter unten zeigen, dass dieselben nicht auf der Bildung einer mit der Salzbildung verknüpften chromophoren Gruppe — z. B. einer chinoiden — beruht, sondern dass das Dibenzalaceton als solches gefärbte Salze liefert. Es unterscheidet sich hierdurch von dem Azobenzol, welches schon an und für sich intensiv gefärbt ist. Wir wollen diese Eigenschaft des Dibenzalacetons der Kürze halber »Halochromie« nennen. Im Uebrigen entspricht das Dibenzalaceton ganz dem Azobenzol. Die zwischen den beiden Benzolringen befindliche Gruppe giebt an und für sich mit Säuren keine Färbung, wie die absolute Farblosigkeit der Salze des Dimethylpyrons,

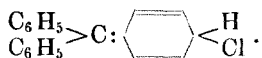


beweist.

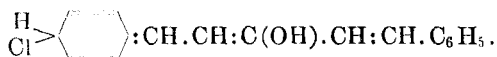
⚡ Dies ist nur in der Verbindung derselben mit zwei Benzolresten der Fall, gerade ebenso wie die Azogruppe in Verbindung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen auch keine Färbung erzeugt.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, war noch der experimentelle Nachweis erforderlich, dass bei der Salzbildung keine

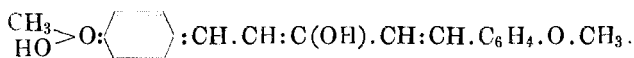
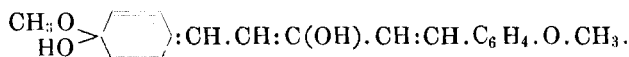
mit der Entstehung einer chromophoren Gruppe verbundene Umlagerung eintritt. Man könnte hierbei nur an die Möglichkeit der Bildung einer chinoïden Gruppe denken, und in der That hat auch Kehrman¹⁾ in einem analogen Fall bei der Bildung der gelb gefärbten Doppelsalze des Triphenylchlormethans die Entstehung einer solchen angenommen, wie man aus seiner Formulirung der gelben Modification dieses Körpers ersieht:



Das salzsaure Salz des Dibenzalacetons würde nach dieser Ansicht folgendermaassen zu formuliren sein:



Um hierüber Klarheit zu gewinnen, haben wir das Dianisalaceton dargestellt, weil im Falle der Chinonbildung Methylalkohol abgespalten werden müsste. Nach Kehrman's Ansicht sollte nämlich, je nachdem man den Sauerstoff zwei- oder vier-werthig annimmt, das Sulfat dieses Körpers die eine oder die andere von folgenden Basen enthalten:



In beiden Fällen würde Methylalkohol abgespalten werden. Da dies nicht der Fall ist, nehmen wir an, dass in den Salzen des Dibenzalacetons keine chinoïde Gruppe enthalten ist, und dass das Dibenzalaceton daher selbst als ganzer Complex gefärbte Salze giebt.

Zur Darstellung des Dianisalacetons verfahren wir nach Claisen's Vorschrift²⁾ für die Bereitung des Dibenzalacetons und stellten zunächst das Anisalaceton dar.

Anisalaceton.

20 g Anisaldehyd, 40 g Aceton und 1 L Wasser wurden vermischt und mit so viel Alkohol versetzt, dass beinahe klare Lösung eintrat. Nach Hinzufügung von 20 g 10-procentiger Natronlauge trat bald eine Trübung ein. Die nach 24-stündigem Stehen erhaltene Krystallmasse wurde abgesaugt, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal aus Essigester umkrystallisirt.

0.2305 g Sbst.: 0.6321 g CO₂, 0.1410 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.

Gef. » 74.79, » 6.80.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 223, 138 [1884]

Die Verbrennung dieser, sowie aller anderen, unten beschriebenen, methoxylhaltigen Verbindungen wurde von Anfang an im Sauerstoffstrom ausgeführt, da nur auf diese Weise gute Analysenresultate erzielt werden konnten.

Das Anisalaceton bildet lange, farblose Blätter vom Schmp. 72—74°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Es besitzt eine ganz schwache Halochromie, indem es sich mit gelber Farbe in Salzsäure löst. Beim Stehen tritt bald eine dunklere Färbung in Folge von Zersetzung ein, ein Verhalten, welches das Benzalaceton ebenfalls zeigt.

Dianisalaceton.

14 g Anisalaceton, 12 g Anisaldehyd und 110 g Alkohol wurden mit 20 g 10-procentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser gemischt und zwei Tage stehen gelassen. Die erhaltene Krystallmasse wurde nach dem Trocknen aus heissem Essigester umkrystallisirt. Das Dianisalaceton krystallisirt in langen, gelben Blättern vom Schmp. 129—130°. Es löst sich mit gelber Farbe leicht in Chloroform und Benzol, schwer in anderen Lösungsmitteln.

0.2626 g Sbst.: 0.7467 g CO₂, 0.1453 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.55, H 6.12.

Gef. » 77.55, » 6.15.

Salze des Dianisalacetons.

Das Dianisalaceton besitzt eine stark ausgeprägte Halochromie. Es ist sehr viel basischer als das Dibenzalaceton, und die Färbung der Salze ist dem entsprechend auch viel intensiver als bei dem Letzteren.

Sulfat. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu einer Lösung der Substanz in viel Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth mit rother Fluorescenz, und es scheiden sich violette, unter dem Mikroskop undurchsichtige Nadeln aus, die nach dem Trocknen schmutzig violett aussehen. Zur Analyse wurden die Krystalle mit Eisessig-Schwefelsäure gewaschen und im Vacuum auf Thon getrocknet.

0.3293 g Sbst.: 0.2469 g BaSO₄.

2 C₁₉H₁₈O₃ + 3 H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 33.33. Gef. H₂SO₄ 31.54.

Da dieses Salz beinahe 3 Aequivalente Schwefelsäure enthält, haben sich auch die Sauerstoffatome der Anisylgruppe bei der Salzbildung betheiligt. Wasser scheidet sofort unverändertes Dianisalaceton ab, es hat daher keine Chinonbildung stattgefunden. Dasselbe wurde bei allen Salzen beobachtet.

Hydrochlorid. Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in eine Eisessiglösung des Dianisalacetons, so scheiden sich aus der rothen Flüssigkeit beim Stehen grosse, würfelförmige, blauröthliche Krystalle aus,

die unter dem Mikroskop schwarz aussehen. Behufs Prüfung, ob dieses Salz eine chinoïde Gruppe enthält, wurde es mit Eisessig-Salzsäure 2 Minuten gekocht, aber auch in diesem Falle konnte keine Abspaltung der Methylgruppe beobachtet werden.

Das Hydrojodid, nach der oben angegebenen Methode bereitet, bildet schwarze, haarfeine Nadeln.

Das Pikrat krystallisirt beim Vermischen alkoholischer Lösungen in gelbrothen, rhombischen Blättern aus.

0.2387 g Sbst.: 0.4278 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.2985 g Sbst.: 29.3 ccm N (10°, 716 mm.)

C₁₉H₁₃O₃ + 2 C₆H₃N₃O₇ = C₃₁H₂₁N₆O₁₇. Ber. C 49.47, H 3.19, N 11.17.

Gef. » 48.88, » 3.30, » 11.09.

In rauchender Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit concentrirter Schwefelsäure in Roth umschlägt.

Der Umstand, dass die Salze des Dianisalacetons intensiv gefärbt sind, kann auf das Vorhandensein der Carbonylgruppe in Verbindung mit doppelten Bindungen und dem Benzolring zurückgeführt werden. Diese Auffassung entspricht den Ansichten Nietzki's ¹⁾ über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Constitution. Er sagt darüber:

»Es ist zweifellos, dass die Färbung organischer Kohlenstoffverbindungen durch das Vorkommen gewisser, meist mehrwerthiger Gruppen in denselben bedingt wird. Solche Gruppen, welche wohl stets aus mehreren Elementaratomen zusammengesetzt sein müssen, zeigen alle das gemeinsame Verhalten, dass sie Wasserstoff aufzunehmen im Stande sind: Sie gehören zu den ungesättigten Radicalen. Durch Aufnahme von Wasserstoff verlieren dieselben die Fähigkeit, Färbung zu erzeugen«.

Diese Ansicht, welche wohl von den meisten Chemikern getheilt wird, dürfte dem Wortlaut nach richtig sein, da keine vollständig mit Wasserstoff gesättigte Verbindung bekannt ist, die gefärbt wäre. Dagegen glauben wir, dass Nietzki und mit ihm wohl alle Chemiker, die sich mit der Farbtheorie beschäftigt haben, den Begriff »ungesättigte Gruppe« zu eng aufgefasst haben, da das Benzol, wie wir jetzt zeigen werden, auch unter Umständen chromophore Eigenschaften besitzt, obgleich es sich mit gewöhnlichen Mitteln nicht hydriren lässt und wegen seiner Stabilität in der Regel nicht als ungesättigt betrachtet wird.

Das Benzol an und für sich ist allerdings kein Chromophor und zeigt auch keine halochromen Eigenschaften, da es sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht färbt. Ebenso werden complicirtere Verbindungen

¹⁾ Chemie der organischen Farbstoffe, vierte Auflage, S. 2 [1901].

des Benzols, wie Diphenylmethan, Naphtalin, Fluoren, Diphenylbutadien dadurch nicht gefärbt, dagegen löst sich Triphenylmethan in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne dass sich hierbei Carbinol bildet, und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert ausgefällt. Die Löslichkeit beruht offenbar auf der schwach basischen Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs; es liegt daher ein Fall von Halochromie vor, der wohl nur auf die Anhäufung dreier Benzolringe an einem Kohlenstoffatom zurückzuführen sein dürfte.

Dass die Färbung wirklich auf Halochromie beruht, geht daraus hervor, dass sie um so stärker wird, je basischer der Complex ist, auch wenn keine Gruppen eingeführt werden, die als Chromophore wirken könnten.

Triphenylmethan.

Wir haben eben angegeben, dass das Triphenylmethan sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, und daraus den Schluss gezogen, dass diesem Kohlenwasserstoff an und für sich die Fähigkeit zukommt, in salzartigen Verbindungen gefärbt zu erscheinen. Da dieses Experiment von fundamentaler Bedeutung für unsere Theorie ist, haben wir uns bemüht, einen jeden Irrthum auszuschliessen.

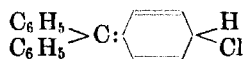
Die gelbe Farbe der Lösung des Kohlenwasserstoffs in concentrirter Schwefelsäure hätte auf einer Verunreinigung desselben mit Carbinol, oder auf einer Bildung des letzteren Körpers durch oxydirende Wirkung der Schwefelsäure beruhen können. Dass beides nicht der Fall ist, lehrt folgender Versuch: Die gelbe Lösung von Triphenylcarbinol in concentrirter Schwefelsäure behält ihre Farbe beim Verdünnen mit Eisessig, während die gelbe Lösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelsäure durch Eisessig vollständig entfärbt wird.

Nachdem wir so die Halochromie des Triphenylmethans nachgewiesen hatten, haben wir uns auch mit den in letzter Zeit bekannt gewordenen gelben Verbindungen des Triphenylchlormethans und des Triphenylcarbinols beschäftigt. Norris und Sanders¹⁾ haben eine bernsteingelbe Verbindung von Triphenylchlormethan mit Aluminiumchlorid beobachtet, und Kehrman²⁾ zeigte darauf, dass auch andere negative Chloride mit Ersterem gelbe, doppelsalzartige Verbindungen liefern. Dieser Forscher neigte der Ansicht zu, dass die gelbe Farbe und das salzartige Verhalten des Triphenylchlormethans auf einer chinoiden Umlagerung beruhe.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 25, 54, 117 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901].

Er formulirte das Triphenylchlormethan in den Doppelsalzen folgendermaassen:



und leitete die Basicität der mit Chlor verbundenen Gruppe von der schon von Norris und Sanders gemachten Annahme ab, dass das Triphenylmethyl Gomberg's eine chinoïde Gruppe mit einem zweiwerthigen Kohlenstoffatom enthalte.

Uns war diese Auffassung in hohem Grade unwahrscheinlich, und wir liessen daher sowohl auf diese Doppelsalze als auch auf die gelbe Lösung, welche man durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer Eisessig-Carbinollösung erhält, Oxydations- und Reductions-Mittel einwirken, von dem Gedanken ausgehend, dass eine derartige chinoïde Gruppe reactionsfähiger sein müsste, als das Triphenylchlormethan oder das Carbinol. Dies war aber durchaus nicht der Fall, die gelben Substanzen zeigten sich genau ebenso widerstandsfähig wie das farblose Ausgangsmaterial. Wir schlossen daraus, dass die Bildung dieser gefärbten salzartigen Verbindungen nicht auf einer chinoïden Umlagerung beruht. Wenn dies nicht der Fall ist, so muss das an und für sich esterartige Triphenylchlormethan durch die Verbindung mit einem negativen Chlorid ohne Verschiebung der Bindungen in ein Salz übergehen, welches der von Rosenstiehl aufgestellten Formel des salzsauren Rosanilins entspricht. Das heisst mit anderen Worten, es muss das Triphenylmethyl Gomberg's durch die negative Natur des hinzutretenden Zinnchlorids metallähnliche Eigenschaften erhalten.

Was die gelbe Lösung betrifft, welche man nach Kehrman's Vorgang erhält, wenn man concentrirte Schwefelsäure zu einer Eisessig-Carbinollösung hinzufügt, so kann sie ein Oxoniumsalz des Carbinols enthalten, da nach unseren Untersuchungen¹⁾ tertiäre Alkohole stark basische Eigenschaften besitzen; sie kann aber auch in Folge einer wahren Salzbildung entstanden sein, wenn sich das Carbinol der Schwefelsäure gegenüber wie Kali verhält. Uns ist das Letztere aus Gründen, die weiter unten angeführt werden sollen, wahrscheinlicher, und man kann daher das besprochene Verhalten des Carbinols und des Chlorids dahin zusammenfassen, dass man annimmt, negativen Chloriden gegenüber verhält sich das Chlorid wie ein Salz, und ebenso liefert das Carbinol mit starken Säuren eine salzartige Verbindung. In beiden Fällen muss das Triphenylmethyl metallähnliche Eigenschaften annehmen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2679 [1901].

Carboniumsalze des Triphenylmethyls.

Kehrmann hat das Verdienst, auf die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs aufmerksam gemacht zu haben, wenn er auch die Natur der von ihm entdeckten Triphenylmethylverbindungen wegen seiner, nach unserer Ansicht, irrigen Auffassung des Triphenylmethyls von Gombert nicht erkannt hat.

Unserer Auffassung nach ist das Triphenylmethyl, dessen Kenntniss wir der wundervollen Arbeit Gombert's verdanken, ein zusammengesetztes Metallatom¹⁾. Metalle sind Elemente, welche sich aus ihren Salzen in Ionen abscheiden und wahrscheinlich auch in vielen Fällen als Einzelatome auftreten können. Das Triphenylmethyl existirt im freien Zustande als einwerthige Gruppe, es ist daher ein Metall. Wie Natrium verbindet es sich mit molekularem Sauerstoff zu einem Peroxyd. Im Uebrigen hat es Aehnlichkeit mit dem Aluminium. Das Aluminiumhydroxyd reagirt nicht alkalisch, giebt aber mit Schwefelsäure doch ein wahres Salz. Triphenylcarbinol ist keine Base, mit Schwefelsäure liefert es jedoch ein Salz. Aluminiumchlorid und Triphenylchlormethan sind keine Salze, jedoch wird Letzteres zu einem solchen, wenn ein negatives Chlorid hinzutritt.

Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist beim Triphenylcarbinol wegen der Schwäche der Basicität desselben sehr schwer zu führen, es ergibt sich aber aus unseren Betrachtungen sofort ein Weg, um dieser Schwierigkeiten Herr zu werden; man braucht nur die Basicität des Triphenylmethyls zu erhöhen, um demselben den Charakter eines positiven Metallatoms zu verleihen.

Dies ist uns nun durch die Einführung der Anisylgruppe an Stelle des Phenyls gelungen. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, welche in den meisten Sauerstoffverbindungen nur schwach ausgeprägt sind, erhöhen die Basicität der an und für sich schon schwach basischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols derart, dass das Trianisylcarbinol schon mit verdünnten Säuren gut krystallisirte Salze giebt. Ferner wird durch den Umstand, dass bei der Bildung der intensiv gefärbten Salze auch in der Wärme kein Holzgeist abgespalten wird, ein unwiderlegbarer Beweis dafür gegeben, dass die Färbung nicht auf der Entstehung einer chinoiden Gruppe beruht, in analoger Weise, wie wir dies beim Dianisalaceton dargethan haben. Das Trianisylmethan und sein Carbinol sind halochrome Substanzen, die intensive Färbung der Salze des Letzteren, die derjenigen wahrer Farbstoffe nicht nachsteht, rührt nicht von einer chromophoren Gruppe, sondern von den Eigenschaften des ganzen Complexes her.

¹⁾ Aehnliche Speculationen hat übrigens schon V. v. Richter, diese Berichte 21, 2475 [1888] angestellt.

Trianisylmethan.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der Baeyer'schen Condensationsmethode¹⁾. 90 g Anisaldehyd, 150 g Anisol und 400 g Eisessig wurden gemischt und unter Eiskühlung mit 320 g reiner concentrirter Schwefelsäure allmählich versetzt. Nach mehrstündigem Stehen beginnt die Abscheidung von Oel, welches nach 4 Tagen krystallinisch erstarrt. Als nach achttägigem Stehen und wiederholtem Schütteln die Menge der Krystalle nicht mehr zunahm, wurde die Masse auf Eis gegossen, mit Aether aufgenommen, und das Extract nach dem Waschen mit Natronlauge, Trocknen und Entfernen des Aethers im Vacuum destillirt. Nach 47 g Vorlauf destillirten 147 g bei 275—280° unter 13 mm Druck über. Das so erhaltene, ölige, in der Kälte glasig erstarrende Product wurde in der 6-fachen Menge heissem, absolutem Alkohol gelöst, der Kolben in 50° warmes Wasser gestellt und so sehr langsam abgekühlt, zuletzt auf 0°. Impft man die warme Flüssigkeit mit krystallisirter Substanz, die man leicht durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält, so scheidet sich die Substanz nicht als Oel, sondern sofort in Krystallen ab, die in Form von langen Nadeln die ganze Flüssigkeit erfüllen.

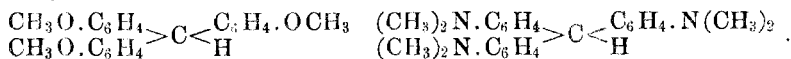
0.2411 g Sbst.: 0.6966 g CO₂, 0.1443 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₃. Ber. C 79.04 H 6.59.

Gef. » 78.80, » 6.65.

Das Trianisylmethan ist vollständig farblos und schmilzt bei 45—47°. In Alkohol, Ligroin und Aether ist es bei Eiskälte schwer löslich, zeigt aber grosse Neigung, sich als Oel abzuscheiden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe ohne Veränderung auf, und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden.

Sehr auffallend ist die Halochromie des Trianisylmethans, da Leukofarbstoffe der Triphenylmethangruppe, z. B. Leukobittermandelölgrün sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen, während Trianisylmethan und Hexamethyltriamidotriphenylmethan unter Berücksichtigung der basischen Eigenschaften des Sauerstoffs eigentlich entsprechende Substanzen sind:



Trianisylmethan.

Hexamethyltriamidotriphenylmethan.

Da die Farblosigkeit der Salze des methyilirten Leukanilins auf der zu starken Basicität der Amidogruppen beruhen könnte, haben wir das Triphenylleukanilin untersucht, dessen Basicität sehr viel geringer ist. Aber auch dieser Körper löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure, und es bleibt daher noch die Aufgabe übrig, zu unter-

¹⁾ Diese Berichte 5, 1094 [1872]; 6 220 [1873]; 7, 1190 [1873 und andere Abhandlungen.

suchen, ob es durch noch weitere Verminderung der Basicität der Aminogruppen möglich ist, ein Derivat des Leukanilins zu erhalten, welches sich in Schwefelsäure wie das Trianisylmethan mit Farbe löst. Sollte dies nicht der Fall sein, so würde sich daraus ein spezifischer Unterschied der Oxonium- und Ammonium-Salze ergeben, und man würde in zweifelhaften Fällen durch eine Farbreaction entscheiden können, ob es sich um das eine oder das andere handelt. Es liegt auf der Hand, dass das Auffinden einer solchen Differenz auch für die theoretische Chemie von grosser Bedeutung sein würde.

Trianisylcarbinol.

Trianisylmethan wird in der 20-fachen Menge Eisessig gelöst und mit einem Mol.-Gew. Bleisuperoxyd gekocht, bis Letzteres verschwunden ist, was etwa nach 5 Minuten der Fall ist. Die orange gefärbte Flüssigkeit wird nun in viel Wasser gegossen, mit Aether extrahirt und der Aether nach dem Waschen mit Natronlauge abdestillirt. Der Rückstand stellt einen orangefarbenen Syrup dar, der zur Reinigung in das Pikrat verwandelt wird. Zu diesem Zweck löst man die Masse in der 15-fachen Menge absolutem, siedendem Alkohol auf und setzt eine ebenfalls siedende Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol hinzu, etwa das gleiche Gewicht von dem angewendeten Trianisylmethan. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei von concentrisch gruppirten, rothen Nadeln, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurden.

Das Pikrat wird mit Benzol und sehr verdünnter Natronlauge — auf 35 g Trianisylmethan 4 L Wasser — geschüttelt, bis Alles gelöst ist. Alsdann wird die Benzolschicht noch einige Male mit stärkerer Natronlauge ausgeschüttelt und das Benzol abdestillirt. Aus dem Rückstand erhält man das Carbinol in centimetergrossen Krystallen vom Aussehen des Kandiszuckers, welche schwach orange gefärbt sind. Durch wiederholtes Umkrystallisiren bekommt man sie schliesslich farblos. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. des Ausgangsmaterials. Der Rest besteht zum Theil aus unveränderter Substanz, zum Theil aus Dimethoxybenzophenon.

0.2024 g Sbst.: 0.5592 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.2292 g Sbst.: 0.6344 g CO₂, 0.1296 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 0.5020 g CO₂, 0.1041 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.29,

Gef. » 75.35, 75.49, 75.31, » 6.30, 6.28, 6.36.

Methoxylbestimmung. Um einen zuverlässigen Nachweis zu haben, dass die Substanz wirklich noch drei intacte Anisylgruppen enthält und nicht etwa durch Abspaltung von Methylalkohol in eine Substanz mit chinoïder Gruppe übergegangen war, haben wir noch eine Bestimmung der Methoxylgruppen nach der Zeisel'schen Methode¹⁾

¹⁾ Monatsh. für Chem. 6, 989 [1885], 7, 406 [1886].

ausgeführt. Hierbei wurden anfänglich immer etwas zu niedrige Werthe erhalten, weil das bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Substanz entstehende dicke Harz einen Theil des unveränderten Trianisylcarbinols einschloss und dadurch der weiteren Einwirkung der Säure entzog. Diesem Uebelstande wurde mit gutem Erfolg dadurch begegnet, dass die Substanz zuerst in 10 ccm Eisessig gelöst, und diese Lösung mit dem gleichen Volumen Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) versetzt wurde. Im Uebrigen war die Ausführung des Versuchs die von Zeisel angegebene.

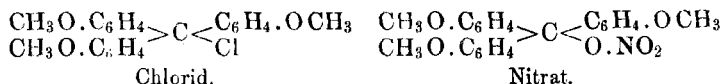
0.2191 g Sbst.: 0.4255 g AgJ.

$C_{19}H_{13}(OCH_3)_3$. Ber. CH_3 12.86. Gef. CH_3 12.40.

Das Trianisylcarbinol bildet im reinen Zustand vollständig farblose Krystalle, welche bei $83.5-84^0$ schmelzen. Es ist ohne Färbung ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, noch schwerer in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

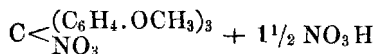
Salze des Trianisylcarbinols.

Das Trianisylcarbinol verhält sich Säuren gegenüber im Allgemeinen ebenso wie das Triphenylcarbinol, jedoch ist es stärker basisch und giebt ausser den Carbonium- auch noch Oxonium-Salze. Der oben entwickelten Theorie nach sind die Carboniumverbindungen folgendermaassen zusammengesetzt:



Das Chlorid ist farblos und kein Salz, es giebt aber mit negativen Chloriden gefärbte Doppelsalze. Das Niträt, sowie überhaupt die Verbindungen mit starken Sauerstoffsäuren sind gefärbt und wahrscheinlich Salze. Die Untersuchung derselben ist sehr erschwert wegen der gleichzeitigen Bildung von Oxoniumsalzen, welche eine auffallende Beständigkeit zeigen. Carbonium- und Oxonium-Salze scheinen merkwürdiger Weise gleich gefärbt zu sein. Da ausserdem der einzige Unterschied in der Zusammensetzung in dem Austritt von Wasser bei den Carboniumsalzen besteht und dieser Punkt ähnliche Schwierigkeiten bereitet wie die Frage nach dem Austritt von Wasser bei den Rosanilinsalzen, so wollen wir über die Salze des Carbinols vorläufig nur einige allgemeine Angaben machen. Leitet man trockne Salzsäure in eine ätherische Lösung des Carbinols, so scheidet sich ein rothes Krystallpulver ab, welches im Vacuum über Natronkalk fast farblos wird und nach dem Waschen mit trockenem Aether vollständig weiss erscheint. Dieser weisse Körper besitzt die Zusammensetzung des Trianisylchlormethans. Mit trockner Salzsäure wird er roth, offenbar unter Bildung eines Oxoniumsalzes. Aus einer mit

Salpetersäure versetzten Eisessiglösung des Carbinols krystallisiren rothe Nadeln von der Zusammensetzung



aus, die also ein salpetersaures Oxoniumsalz des Carboniumnitrats sind. Das Sulfat verhält sich ähnlich wie das Nitrat.

Dass die reinen Carboniumsalze, welche wir noch nicht mit Sicherheit kennen, gefärbt sind, schliessen wir daraus, dass die Benzollösung des farblosen Chlorids mit Silbersulfat ein rothes Pulver ausscheidet, wobei also die Bildung eines Oxoniumsalzes ausgeschlossen ist.

Entmethylierung des Trianisylcarbinols.

Scheidet man aus einem Salze des Trianisylcarbinols Letzteres ab, so zeigt es sich vollständig unverändert, wodurch der Beweis geliefert wird, dass die Färbung nicht auf der Bildung einer chinoïden Gruppe beruht. Wie schwer sogar die Abspaltung einer Methylgruppe erfolgt, geht daraus hervor, dass beim Kochen von Carbinol mit verdünnter Schwefelsäure nach einer halben Stunde nur der vierte Theil alkalilöslich geworden war. Diese Substanz scheint das Dianisylphenolcarbinol zu sein, da sie aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure als farbloses Oel gefällt wird, welches beim Kochen roth wird, wahrscheinlich unter Bildung einer chinoïden Gruppe. Dieser Körper scheint das Dimethylaurin zu sein, da bei längerem Kochen des Carbinols mit Schwefelsäure Aurin entsteht.

Da das Studium der eine chinoïde Gruppe enthaltenden sauerstoffhaltigen Verbindungen des Triphenylmethans wegen des Vergleichs mit den Rosanilinfarbstoffen von hohem Interesse ist, haben wir noch das Dianisylphenylmethan und das Amidotriphenylcarbinol von Baeyer und Löhr¹⁾ dargestellt, um das Verhalten der chinoïden Gruppe unter noch einfacheren Verhältnissen zu studiren.

Dianisylphenylmethan.

Condensirt man Benzaldehyd mit Anisol in der oben beschriebenen Weise, so erhält man diese Substanz sehr leicht in krystallisirtem Zustand. Zur Reinigung brauchte man dieselbe nur mit Methylalkohol aus der Chloroformlösung abzuscheiden. Sie krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 100—100.5°.

0.2340 g Sbst.: 0.7094 g CO₂, 0.1388 H₂O.

C₂₁H₂₀O₂. Ber. C 82.89, H 6.58.

Gef. » 82.68. » 6.59.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1621 [1890].

Zum Schluss bemerken wir, dass das Resultat unserer Untersuchung keine Veranlassung giebt, an der Richtigkeit der jetzt geltenden Theorien über die Constitution der Rosanilinfarbstoffe zu zweifeln. Wir theilen die Ansicht, dass in denselben als Chromophor eine Chinonimidgruppe enthalten ist. Der intensive Charakter der Färbung wird aber erst durch die eben beschriebenen Thatsachen verständlich, da wohl anzunehmen ist, dass die färbenden Eigenschaften eines Chromophors bei der Verpflanzung auf einen an und für sich schon halochromen Boden in besonders üppiger Weise zu Tage treten müssen.

187. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

[Dritte ¹⁾ Mittheilung

aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. März 1902.)

Kapitel I.

Ueber die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs.

In den beiden ersten Mittheilungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs in organischen Verbindungen haben wir uns auch mit der Frage beschäftigt, ob man aus der Basicität des Sauerstoffs auf seine Vierwerthigkeit schliessen kann. Das Resultat unserer Betrachtungen ist ein zweifelhaftes geblieben, da es uns nicht gelungen war, einen Körper von dem Typus:



darzustellen, der drei Valenzen des Sauerstoffs mit Kohlenstoff verbunden enthält und der demnach für die Theorie des Oxoniums dieselbe Rolle spielen würde, wie das Tetramethylammoniumchlorid für die des Ammoniums. Bei weiterer Ueberlegung kamen wir nun auf den Gedanken, dass unser Misserfolg vielleicht dem Umstand zuzuschreiben sei, dass der Grad der Positivität der Gruppe $\text{O}(\text{CH}_3)_3$ nicht ausreicht, um eine Trennung des Jods vom Methyl zu bewirken und andererseits die Wiedervereinigung derselben zu verhindern. Die Sauerstoffverbindungen könnten sich dem Jodmethyl gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur so verhalten, wie Trimethylamin gegenüber dem Jodmethyl bei der Zersetzungstemperatur des Tetramethylammoniumjodids. Es schien uns möglich die Aufgabe zu lösen, wenn man an Stelle des Methyls im Jodmethyl eine Gruppe setzt, welche einer-

¹⁾ Die beiden ersten Mittheilungen: Diese Berichte 34, 2679, 3612 [1901].