

Das Naphthazarinperchlorat,  $C_{10}H_6O_4, 1 H_2O, 1 ClO_4H$ , entsteht aus der ätherischen Lösung von Naphthazarin in Gegenwart der fünffachen Gewichtsmenge Überchlorsäure beim Eindunsten über Schwefelsäure als Krystallbrei, der im Vakuum über Pentoxyd auf Ton getrocknet wird. Große, rechteckige, dicke Tafeln, sehr stark pleochroitisch von gelb nach dunkelrot mit hellem Bronzeglanz.

0.2497 g Subst.: 0.3530 g  $CO_2$ , 0.0716 g  $H_2O$ . — 0.1406 g Subst. entsprechen 4.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

$C_{10}H_6O_4, 1 H_2O, 1 ClO_4H$ . Ber. C 38.83, H 2.91, Cl 11.48.

Gef. » 38.51, » 3.18, » 11.36.

Nach dem Erwärmen mit Wasser erhält man das durch die Behandlung mit der Überchlorsäure völlig reine Naphthazarin in langen Prismen, deren ammoniakalische Lösung die bekannte blaue Farbe zeigt mit den Absorptionsstreifen  $\lambda = 635-605$  und  $\lambda = 575-565$ .

## 21. K. A. Hofmann, H. Kirmreuther und A. Thal: Carboniumperchlorate (2. Mitteilung) und das Lösungsver- mögen der gechlorten Äthane.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. Januar 1910.)

Wir haben kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Überchlorsäure sich zur Darstellung krystallisierter Salze der Triphenylcarbinole weit besser eignet als irgend eine andere Säure, und haben das einfache Triphenylcarbinolperchlorat selbst, das Phenolphthaleinmonoperchlorat, das Fluoresceindiperchlorat und das Dibenzalacetanmonoperchlorat näher beschrieben. Veranlaßt wurden wir zu diesen Versuchen durch die Entdeckung des Nitrosylperchlorates<sup>2)</sup> von K. A. Hofmann und Armin Zedtwitz, aus der sich eine weitgehende Parallele zwischen der konzentrierten Überchlorsäure und der konzentrierten Schwefelsäure vorhersehen ließ.

In dem jüngst erschienenen Heft<sup>3)</sup> von den Ann. d. Chem. teilten Gomberg und Cone mit, daß sie unter anderem auch überchlorsaure Salze von Xanthenolen und Triphenylcarbinolen dargestellt haben. Sie schreiben z. B.: »In den Perchloraten der Triphenylcarbinole tritt uns zum ersten Male eine Reihe von normalen Salzen dieser Gruppe entgegen von solcher Beständigkeit, daß sie sich umkrystallisieren und in festem Zustande handhaben lassen, und zugleich von prachtvoller

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4856 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 2034 [1909].

<sup>3)</sup> **370**, 1.

Farbe. Sie beschäftigten sich mit den Perchloraten des Triphenylcarbinols, seinen halogen- und seinen methoxyl-substituierten Analogen. Wir freuen uns darüber, daß diese Versuche zu demselben günstigen Urteil über die Brauchbarkeit der Überchlorsäure als scharf charakterisierendes Hilfsmittel geführt haben.

Die ausgezeichnete Krystallisierbarkeit mancher Perchlorate dieser Gruppe läßt sogar aus nur annähernd reinen Materialien die Gewinnung völlig reiner Präparate erreichen, wie wir am *p*-Trianisylcarbinol und am Aurin zeigen wollen. Zudem sind die Perchlorate der Triphenylcarbinole wegen ihrer starken Farbe vorzügliche Objekte zum Studium des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Farbe. Dieser besteht nach P. Walden<sup>1)</sup> und M. Gomberg darin, daß die Triphenylmethylsalze im farbigen Zustande Ionen bilden, im farblosen aber nicht.

Da esterartige Verbindungen, wie organische Sulfate, Chloride usw. in der Regel farblos sind und sich in vieler Hinsicht von den Salzen unterscheiden, nimmt A. von Baeyer<sup>2)</sup> in den farbigen ionisierbaren, salzähnlichen Triphenylmethylsalzen eine metallische Valenz: die Carboniumvalenz an.

Die Triphenylcarbinolperchlorate sind nun entsprechend ihrer starken Farbe so leicht ionisierbar, daß sie in Lösungsmitteln, die das Triphenylmethylchlorid nicht mehr dissoziieren können, wie z. B. in Tetrachloräthan noch den Strom leiten. Gemäß ihrem metallsalzähnlichen Charakter geht ihre Löslichkeit in den Chlorkohlenwasserstoffen der des Quecksilberchlorides parallel.

#### Aurin-perchlorat.

Das aus Phenol und Oxalsäure dargestellte<sup>3)</sup> und über die Bisulfitverbindung annähernd gereinigte, aber nicht krystallisierende Aurin wurde in Eisessig gelöst und mit dem 2 1/2-fachen Gewicht konzentrierter Überchlorsäure vermischt im Vakuum über Kalk konzentriert. Die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich nach dem Trocknen auf Ton über Phosphorpentoxyd als doppeltbrechende, vierseitige Prismen, parallel der langen Seite auslöschend, pleochroitisch von braunrot nach rotgelb, im auffallenden Licht orangerot mit hellblauem Reflex.

0.1402 g Sbst.: 0.2862 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O. — 0.2334 g Sbst. nach der Sodaschmelze 0.0870 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>H, 1 H<sub>2</sub>O. Ber. C 55.88, H 4.16, Cl 8.57.

Gef. » 55.75, » 4.18, » 9.22.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **43**, 385 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 571 [1905].

<sup>3)</sup> Beilstein II, 1119.

Nach langem Trocknen nähert sich die Zusammensetzung dem wasserfreien Salz. Wir möchten ausdrücklich bemerken, daß wir hier, wie in den früheren<sup>1)</sup> Fällen, z. B. bei dem Perchlorat des Triphenylcarbinols, auf den aus der Analyse folgenden Wassergehalt kein Gewicht legen, da er durch die hygroskopischen Eigenschaften dieser Salze bewirkt sein kann. Tatsache ist, daß die einfachsten Perchlorate dieser Gruppe völlig wasserfrei erhalten werden können.

Äther und Chloroform lösen das Aurinperchlorat kaum, leicht lösen Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid mit leuchtend rotgelber Farbe. Gegen Wasser ist das Aurinperchlorat verhältnismäßig beständig, so daß erst nach längerer Zeit ein Säureaustritt nachzuweisen ist. Wie sehr die basische Natur des Aurins durch die dritte Hydroxylgruppe verstärkt wird, zeigt der qualitative Vergleich mit dem Benzaurin. Dieses löst sich zwar in 96-prozentiger Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, bleibt aber gegen Schwefelsäure und Überchlorsäure von 70% fast ganz indifferent. Aurin dagegen verbindet sich mit den Säuren von letztgenannter Konzentration und löst sich im Überschuß dieser Mittel mit rötlichgelber Farbe.

Im Vergleich mit dem freien, dunkelroten Aurin ist dessen Perchlorat auffallend hell, nämlich orange gefärbt. Auch Dale und Schorlemmer<sup>2)</sup> beschrieben ein Aurinsulfat als kurze, rote Nadeln. Das Chlorhydrat ist nach ihnen hellrot. Durch die Bindung an Säuren wird also die Farbe des Aurins aufgehellt, ähnlich wie die des Fluoresceins, das ein hellgelbes Diperchlorat bildet<sup>3)</sup>. Das Fluoresceinmonoperchlorat, aus Lösungen von Fluorescein in Essigsäureanhydrid und der dreifachen Gewichtsmenge (auf 1 Tl. Fluorescein) konzentrierter Überchlorsäure erhältlich, bildet kugelig vereinte hellorangefarbene Nadeln.

Das für die späteren Versuche wichtige *p*-Trianisylcarbinolperchlorat kann aus nur annähernd reinem *p*-Trianisylcarbinol durch Fällen der Ätherlösung mit konzentrierter Überchlorsäure erhalten werden. Man wäscht den zinnoberroten Niederschlag mit trockenem Äther und kristallisiert ihn aus Aceton um. Zinnoberrote, flache Nadeln von orange nach rot pleochroitisch, parallel der langen Kante auslöschend. Die von Gomborg und Cone aus der Säuretitration abgeleitete Formel  $C_{22}H_{21}O_3 \cdot ClO_4$  haben wir durch eine vollständige Analyse bestätigt:

Ber. C 60.97, H 4.86, Cl 8.20.

Gef. » 60.59, » 5.01, » 8.30.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4860 [1909].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **196**, 88.

<sup>3)</sup> Hofmann und Kirmreuther, diese Berichte **42**, 4864 [1909].

Gegen feuchte Luft oder Wasser ist dieses Perchlorat verhältnismäßig beständig. Wie von Baeyer<sup>1)</sup> und Villiger fanden, erhöht die Einführung von Methoxylgruppen in das Triphenylcarbinol die Basizität und zwar am stärksten in der Parastellung, am wenigsten in der Metastellung. So gibt zwar eine Überchlorsäure von 94 g auf 100 ccm mit Triphenylcarbinol gelbe, mit Tri-*o*-anisylcarbinol violette und mit Tri-*p*-anisylcarbinol rote Krystalle, während sich mit der verdünnten 20-prozentigen Säure nur noch das Tri-*p*-anisylcarbinol zu dem roten Salz verbindet.

Am meisten fallen die Perchlorate des Triphenylcarbinols und seiner Substitutionsprodukte dadurch auf, daß sie, obwohl einfache Salze doch stark farbig sind, während die entsprechenden Chloride erst durch die Bindung an Metallchloride oder überschüssige Säure sichtbare Farbe annehmen. P. Walden<sup>2)</sup> und M. Gomberg<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß farblose Verbindungen des Triphenylmethyls, z. B. Triphenylmethylchlorid, sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe lösen und die Elektrizität leiten. Hieraus zog man den Schluß, daß das Triphenylmethylchlorid in zwei Zuständen existiert, einem farblosen, nicht ionisierten und einem farbigen ionisierten.

Wenn nun zwischen Farbe und Ionisierbarkeit ein direkter Zusammenhang besteht, dann müssen die Perchlorate entsprechend ihrer starken Farbe bessere Elektrolyte sein als das Triphenylmethylchlorid. Flüssiges Schwefeldioxyd wählten wir nicht als Lösungsmittel, weil in diesem nach Walden<sup>4)</sup> schon das Triphenylmethylchlorid ein sehr beträchtliches Leitvermögen zeigt, sondern wir nahmen absichtlich ein schwach dissoziierendes Mittel, nämlich das symmetrische Tetrachloräthan (Acetylentetrachlorid) vom konstanten Sdp. 144° (720 mm). In diesem löst sich reinstes Triphenylchlormethan bei + 15° fast farblos mit ganz blaßgelbem Stich, in der Siedehitze tritt kräftige, hellgelbe Farbe auf, die beim Erkalten wieder nahezu verschwindet.

Dagegen löst sich bei + 15° im Tetrachloräthan das Triphenylcarbinolperchlorat mit rotgelber Farbe, das Tri-*p*-anisylcarbinolperchlorat mit intensiver Orangefarbe.

Die Leitfähigkeit wurde für Triphenylmethylchlorid bei + 19° unmeßbar klein gefunden.

Für Triphenylcarbinolperchlorat, 0.0821 g auf 10 ccm,  $K_{190} = 0.000132$ , daraus das Äquivalentleitvermögen  $\lambda = 5.498$ .

Für ein zweites Präparat derselben Verbindung, 0.1131 g auf 10 ccm  $K_{190} = 0.000235$ , daraus  $\lambda = 7.116$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 1189 [1902].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. **43**, 385 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 2018 [1902].    <sup>4)</sup> Diese Berichte **35**, 2028 [1902].

Für Tri-*p*-anisylcarbinolperchlorat, 0.0484 g auf 10 ccm,  $K_{190} = 0.000088$ , daraus  $\lambda = 7.863$ .

Um den Einwand auszuschließen, daß anhaftende freie Überchlorsäure oder Feuchtigkeit diese positiven Werte veranlasse, wurden 10 ccm Tetrachloräthan mit einem Tropfen Überchlorsäure (94 g  $\text{ClO}_4\text{H}$  auf 100 ccm enthaltend) geschüttelt und dann geprüft: es ließ sich keine meßbare Leitfähigkeit nachweisen.

Äthylenchlorid (Sdp.  $84^\circ$ ) mit 0.0619 g Triphenylmethylperchlorat auf 10 ccm,  $K_{170} = 0.000215$ , daraus  $\lambda = 11.89$ .

Es leiten also im Tetrachloräthan und auch im Äthylenchlorid die Perchlorate vom Triphenylcarbinol und Tri-*p*-anisylcarbinol entsprechend ihrer intensiven Farbe in diesem Lösungsmittel gut, während das fast farblos lösliche Triphenylmethylchlorid nicht meßbar leitet.

Bei dieser Gelegenheit verglichen wir die leicht zugänglichen, gechlorten Abkömmlinge von Methan, Äthan und Äthylen hinsichtlich ihres Lösungsvermögens für die halochromen Salze der Carbinolreihe und des Dibenzalacetons.

Schon bei dem Triphenylmethylchlorid fiel auf, daß Tetrachloräthan mit blaßgelber Farbe löst, die in der Siedehitze intensiver wird und beim Erkalten wieder zurückgeht. Im Hinblick auf die Untersuchung von Baeyers<sup>1)</sup> über die braungelben Lösungen von Triphenylmethylchlorid in Phenolen läßt unsere Beobachtung auf eine allerdings nur geringe Verschiebung an der Kohlenstoff-Chlor-Bindung durch das Lösungsmittel schließen. In der Hitze wird diese Verschiebung entsprechend der zunehmenden Farbe stärker.

Am nächsten kommt in dieser Fähigkeit dem Tetrachloräthan das Chloroform, dann folgt das Dichloräthylen, während Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen auch in der Siedehitze farblose Lösungen liefern.

Handelt es sich nun hier um eine Verschiebung oder Auflockerung, dann muß bei den Perchloraten, in denen die Verschiebung aus dem farblosen in den farbigen Zustand bis zur elektrischen Leitfähigkeit ansteigt, der Einfluß des Lösungsmittels noch deutlicher hervortreten.

Wir prüften mit den Perchloraten von Triphenylcarbinol, Tri-*p*-anisylcarbinol, Dibenzalaceton auch das Perchlorat des von Schlenk<sup>2)</sup> dargestellten Tribiphenylcarbinols, weil dieses tiefviolette, grünglänzende Salz auch in sehr verdünnten, nichtwäßrigen Lösungen noch schön violettrot färbt.

Nach der Intensität der Färbungen an den bei  $+18^\circ$  gesättigten Lösungen ergibt sich für diese vier Perchlorate dieselbe Reihenfolge:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2624 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 571, 1156 [1905].

Äthylenchlorid, Tetrachloräthan, Chloroform, Dichloräthylen, Sdp. 55°, Pentachloräthan, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff.

Die beiden letztgenannten werden selbst von dem Tribiphenylcarbinolperchlorat nicht gefärbt, erst in der Siedehitze nehmen sie violette Färbung an.

Nach von Baeyer hat in den gefärbten Salzen der Kohlenstoffrest metallischen Charakter, und dementsprechend zeigen auch, wie vorhin gezeigt wurde, die Äthylenchlorid- und Tetrachloräthanlösungen der Perchlorate elektrische Leitfähigkeit.

Sehr wichtig erscheint uns nun die Tatsache, daß ein ganz einfaches Metallsalz, nämlich das Quecksilberchlorid, sich in den erwähnten Lösungsmitteln ebenfalls in der obigen Reihenfolge löst. Für je 1 g Mol. des gechlorten Kohlenwasserstoffs lösen sich bei + 25° die folgenden Mengen Quecksilberchlorid: Äthylenchlorid 1.216 g, Tetrachloräthan 0.146 g, Chloroform 0.120 g, Dichloräthylen 0.110 g, Pentachloräthan 0.039 g, Trichloräthylen 0.036 g, Perchloräthylen 0.012 g, Tetrachlorkohlenstoff nicht wägbare Spuren.

Zu diesen Löslichkeitsbestimmungen verwendeten wir die Flüssigkeiten in völlig reinem Zustande von den festgestellten Siedepunkten.

Daß für diese Übereinstimmung in der Reihenfolge der Löslichkeiten als gemeinsamer Grund die metallisch-salzarartige Natur des gelösten Stoffes in Frage kommt, wird durch die weitere Tatsache bestätigt, daß Schwefel, also ein nicht salzarartiger Stoff, sich in ganz anderer Reihenfolge löst.

Für je 1 g Mol. des gechlorten Kohlenwasserstoffs werden bei + 25° die folgenden Mengen gelben krystallisierten Schwefels gelöst: Perchloräthylen 2.537 g, Pentachloräthan 2.421 g, Trichloräthylen 2.143, Tetrachloräthan 2.063, Tetrachlorkohlenstoff 1.354, Dichloräthylen 1.237, Äthylenchlorid 0.831 g.

Wie man sieht, ist entsprechend unserer Annahme hier die Reihenfolge eine ganz andere als bei den salzarartigen Stoffen. Wir werden diese vergleichenden Löslichkeitsbestimmungen in der angegebenen Richtung fortsetzen.