

Trägt man in gekühltes konzentriertes Ammoniak 2 g Dicarbäthoxysalicylsäureanhydrid ein, so löst es sich leicht auf, und die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb; fügt man nun Essigsäure hinzu, so scheidet sich 0.75 g Carbonylsalicylamid ab, das aus Alkohol in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 227° krystallisiert, und aus dem essigsauren Filtrat läßt sich mit Salzsäure — 0.6 g — Salicylsäure fällen.

#### 47. A. Hantzsch und Kurt H. Meyer: Über die Bildung farbloser Ionen aus Triphenylmethylbromid.

(Eingegangen am 12. Januar 1910.)

Die Tatsache, daß die Lösung des farblosen Triphenylmethylchlorids in Schwefeldioxyd gelb ist und den elektrischen Strom wie ein Salz leitet<sup>1)</sup>, ist in Zusammenhang mit der gelben Farbe des Zinnchloriddoppelsalzes  $(C_6H_5)_3CCl \cdot SnCl_4$  und des Dimolsulfates  $(C_6H_5)_3C \cdot SO_4H, H_2SO_4$  früher von Gomborg<sup>2)</sup>, A. v. Baeyer<sup>3)</sup> und A. Hantzsch<sup>4)</sup> auf verschiedene Weise, aber unter der Voraussetzung zu erklären versucht worden, daß das Auftreten von Körperfarbe mit der Ionisation oder wenigstens mit der Bildung echter Carboniumsalze ursächlich zusammenhängt. Diese Voraussetzung erweist sich jedoch durch den von uns erbrachten Nachweis von farblosen Ionen aus Triphenylmethylbromid als hinfällig oder wenigstens als nicht notwendig.

Triphenylmethylbromid löst sich nämlich in reinem Pyridin völlig farblos und leitet in dieser Lösung sofort sehr gut; letztere enthält daher ähnlich wie die gelbe Schwefeldioxydlösung die Ionen des durch das Lösungsmittel zu einem Carboniumsalz gewordenen Triphenylmethylbromids,

$(C_6H_5)_3C \cdot Br \xrightarrow{Py} (C_6H_5)_3C^+ \dots Br^-$  oder  $(C_6H_5)_3C^+ \dots Py \dots Br^-$ , obgleich das Triphenylcarboniumion in dieser Pyridinlösung farblos ist.

Die hohe Anfangsleitfähigkeit sinkt rasch bis auf einen viel kleineren, etwa halb so großen, konstanten Wert. Diese Endleitfähigkeit ist dem aus Pyridin und Triphenylmethylbromid als Endprodukt

<sup>1)</sup> Walden, Ztschr. f. physik. Chem. 43, 385 [1903]; Gomborg, diese Berichte 35, 2397 [1902].

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 569 ff. [1905].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 39, 2478 [1906].

gebildeten, auch isolierten Triphenylmethyl-pyridoniumbromid  $(C_6H_5)_3C.NC_5H_5.Br$  zuzuschreiben.. Der zeitlich zu verfolgende Rückgang bedeutet also die langsame Umwandlung des durch Addition von Pyridin gebildeten, besser leitenden Carboniumsalzes in das stabile, schlechter leitende Ammoniumsalz.

Die Versuche wurden mit sorgfältig entwässertem Pyridin angestellt, dessen Leitfähigkeit nie mehr als  $2 \times 10^{-7}$  betrug und daher vernachlässigt werden konnte. Das reine Triphenylmethylbromid wurde ebenfalls möglichst bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit rasch sehr fein gepulvert, da es sich sonst zu langsam löst. Die Elektroden bestanden aus blankem Platinblech. Die geringe Löslichkeit des Triphenylbrommethans in Pyridin gestattete nicht, größere Konzentrationen zu untersuchen; es ist deshalb schon der Wägefehler sehr erheblich. Die folgende Tabelle enthält lauter bei verschiedenen Verdünnungen angestellte Einzelversuche.

$(C_6H_5)_3CBr$  in Pyridin bei 25°.

v	Anfangswerte	Endwerte (nach etwa 1 Stunde)
320	18.9	10.3
520	27.7	12.9
1400	29.7	16.6
3175	44.8	23.4

Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeitsänderung:

Minuten . . . . .	0	10	30	50	80	100	120	240
$\mu$ . . . . .	44.8	39.4	31.2	27.6	25.5	24.0	23.4	23.4

Die Endleitfähigkeit ist nach den folgenden Versuchen zurückzuführen auf das

Triphenylmethylpyridoniumbromid,  $(C_6H_5)_3C.NC_5H_5.Br$ .

Löst man 5 g Triphenylbrommethan in 20 g Benzol und fügt 4 g Pyridin hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange, farblose Nadeln ab; sie werden nach 2 Tagen abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Durch Wasser werden sie in Triphenylcarbinol und Pyridoniumbromid gespalten.

$C_{24}H_{20}NBr$ . Ber. Br 19.88. Gef. Br 19.81, 19.98.

Dieses Salz hat auch deshalb ein gewisses Interesse, weil nach den von uns bestätigten Versuchen Nefs <sup>1)</sup> Chinolin und Dimethylanilin sich nicht mit Triphenylmethylbromid vereinigen. Es ist in Pyridin im Gegensatz zum unveränderten Triphenylmethylbromid leicht löslich; seine Leitfähigkeit ist konstant und gleich der Endleitfähigkeit der Lösung von Triphenylmethylbromid in Pyridin; denn

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 309, 168.

wie die folgende Zusammenstellung ergibt, lassen sich die Endwerte der letzteren mit den konstanten Werten des isolierten Pyridoniumsalzes zu einer mit der Verdünnung regelmäßig steigenden Reihe zusammenfügen.

Leitfähigkeit in Pyridin bei 25°.

v	Triphenylbrommethan		Triphenylmethylpyridoniumbromid
	Anfangswerte	Endwerte	konstante Werte
263	—	—	10.6
320	18.9	10.3	—
520	27.7	12.9	—
701	—	—	15.3
1400	29.7	16.6	—
1604	—	—	21.9
3175	44.8	23.4	—

Triphenylmethylbromid leitet ferner auch in Acetonlösung den elektrischen Strom, obgleich es darin farblos gelöst ist. Die Leitfähigkeit steigt rasch an, vielleicht deshalb, weil das Aceton Wasser abspaltet, welches auf das Triphenylbrommethan zersetzend einwirkt. Hier mag auch erwähnt werden, daß Norris<sup>1)</sup> bei der Elektrolyse der Acetonlösung des Tritolychlormethans einen roten Körper, wahrscheinlich Tritolymethyl, an der Kathode erhielt; demnach enthielt die Acetonlösung Tritolymethylionen.

Ferner leitet auch die Lösung von Triphenylbrommethan in Acetonitril, die bei gewöhnlicher Temperatur gelblich, bei 0° farblos ist, und zwar ohne sich mit der Zeit zu verändern.

Triphenylmethylbromid vermag also in verschiedenen Lösungsmitteln nicht nur gelbe, sondern auch farblose Ionen zu bilden. Man kann daher das Auftreten der farbigen nicht durch die Ionisation allein erklären, sondern muß sie noch auf eine andere Ursache zurückführen, mag man sie nun mit Gomborg<sup>2)</sup> in einer chinoiden Umlagerung oder mit v. Baeyer<sup>3)</sup> in einer noch nicht genauer formulierbaren Änderung des Zustandes (Störung der Symmetrie) der drei Benzolringe sehen, oder mag man endlich annehmen, daß das zwar farblose, aber im äußersten Violett schon etwas absorbierende Triphenylmethylion sich mit gewissen auxochromen Anionen, z. B.  $\text{ClO}_4$ <sup>4)</sup> oder  $\text{Cl}(\text{SO}_3)_n$ <sup>5)</sup> zu farbigen Komplexen vereinigt.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, I, 368.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 1847 [1907].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 2630 [1909].

<sup>4)</sup> Gomborg, Ann. d. Chem. 370, 142; K. A. Hofmann und Kirmreuther, diese Berichte 42, 4856 [1909].

<sup>5)</sup> Straus, Ann. d. Chem. 370, 338 und Kurt H. Meyer, diese Berichte 41, 2568 [1908].

Etwas anders als Triphenylbrommethan verhält sich Triphenylchloromethan gegenüber Pyridin. Es zeigt anfangs eine nur geringe Leitfähigkeit [ $\nu = 700$ ,  $\mu = 1.19$ ;  $\nu = 180$ ,  $\mu = 0.66$ ], die aber langsam ansteigt. Von den Chloriden leitet also, umgekehrt wie bei den Bromiden, das Carboniumsalz schlechter als das daraus entstehende Ammoniumsalz. Die aliphatischen Halogenide endlich, z. B. Tertiärbutyljodid und Jodmethyl, bilden in Pyridin gar keine Carboniumionen, denn sie beginnen mit einer Leitfähigkeit, die gleich 0 ist und dann langsam zum Wert der Alkylpyridoniumsalze ansteigt.

Anhangsweise sei noch beschrieben das

Triphenyltrimethyläthan,  $(C_6H_5)_3C.C(CH_3)_3$ , welches mit dem sogen. Triphenylmethyl (Hexaphenyläthan) verglichen werden sollte. Man bereitet nach Grignard die Magnesiumverbindung des tertiären Butylchlorids, fügt langsam ein Mol. Triphenylmethylbromid in ätherischer Lösung hinzu, erwärmt einige Stunden, versetzt mit Wasser, extrahiert mit Äther und erhält aus dem Ätherrückstand auf Zusatz von wenig Petroläther den Kohlenwasserstoff in farblosen Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin oder Benzol bei  $185^\circ$  schmelzen.

$C_{23}H_{24}$ . Ber. C 91.94, H 8.06.

Gef. » 90.72, » 7.93.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

Mol.-Gew. Ber. 300.2. Gef. 279.

Da das Triphenyltrimethyläthan sich völlig wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält, so wurde die Untersuchung, übrigens auch mit Rücksicht auf die inzwischen erschienene Arbeit Gombergs<sup>1)</sup>, abgebrochen.

Nachschrift von A. Hantzsch. In seiner soeben erschienenen, bedeutsamen Arbeit »Zur Kenntnis der Chinocarboniumsalze«<sup>2)</sup> glaubt Gomberg auf Grund an sich sehr wichtiger Versuche auch die Phenyl-acridoniumsalze und ihre Analoga als Carboniumsalze, also nicht mehr wie bisher als Ammoniumsalze, auffassen zu sollen (loc. cit. 203 ff.). Ohne auf die zur Stütze dieser Auffassung beigebrachten Gründe einzugehen, sei nur eine einzige Tatsache hervorgehoben, die nach meiner Ansicht nur mit der alten Auffassung vereinbar ist; daß, wie ich gefunden habe, die an sich fast indifferenten farblosen Phenylacridole Pseudobasen sind, und daß die farbigen Methyl-phenyl-acrido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2957 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **370**, 142.

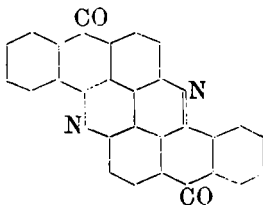
niumsalze sich von sehr starken, den Acridolen isomeren farbigen Basen ableiten, die ihrer Natur nach den quaternären Ammoniumbasen verwandt, also Stickstoffbasen sein müssen, und sich nur sehr leicht zu den Carbinolen (den Pseudobasen) isomerisieren. Solange diese grundlegende Tatsache von Gomberg nicht berücksichtigt und diese Isomerisation mit Hilfe der Carboniumtheorie nur durch Annahme wasserlöslicher, nicht hydrolytisch, sondern elektrolytisch gespaltenen Carboniumsalze und sogar stark basischer alkaliähnlicher Carboniumhydrate erklärt werden kann — was meines Erachtens nicht möglich ist —, so lange wird man an der alten wohlbegründeten Auffassung festhalten müssen, daß die Salze und die primären Basen der Acridinreihe echte Ammoniumsalze und echte Ammoniumbasen sind.

**48. K. Holdermann und R. Scholl: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. XII<sup>1)</sup>. Über die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Flavanthren, nebst Anmerkungen über die Elementaranalyse kohlenstoffreicher, schwer verbrennlicher Körper.**

[Aus dem Chemischen Institute der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 19. Januar 1910.)

Zur weiteren Charakterisierung des von R. Bohn entdeckten Flavanthrens, dessen Konstitution nach der von Scholl und Mansfeld ausgeführten Synthese<sup>2)</sup> durch die Formel



wiederzugeben ist, haben wir schon vor längerer Zeit die folgenden kurzen Versuche ausgeführt, deren Wiedergabe sich aus äußeren Gründen bis heute verzögert hat.

<sup>1)</sup> XI. Mitteilung: diese Berichte **41**, 2534 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 1691 [1907].