

Röhrchen gegeben ist. Die Titrierflüssigkeit wird in größeren Stickstoff-Röhren mit angesetzter Bürette aufbewahrt, wie sie Schlenk<sup>2)</sup> früher beschrieben hat, und wie sie der eine von uns in kurzem in etwas abgeänderter Form an anderer Stelle beschreiben wird.

#### Analytische Belege.

Triphenyl-carbinol,  $C_{19}H_{15}.OH$ . — 0.3246, 0.2586 g Sbst.: 21.6, 16.8 ccm 0.06-n. Phenyl-isopropyl-kalium. Ber. OH 6.55. Gef. OH 6.6, 6.65.

Borneol,  $C_{10}H_{17}.OH$ . — 0.0908, 0.0756 g Sbst.: 9.8 ccm (indirekt), 8.2 ccm (direkt) 0.06-n. Phenyl-isopropyl-kalium. Ber. OH 11.0. Gef. OH 11.1, 11.1.

1.3-Diphenyl-2-methyl-indenol-(3),  $C_{21}H_{17}.OH$ . — 0.1261 g Sbst.: 7.2 ccm 0.06-n. Phenyl-isopropyl-kalium (direkt). Ber. OH 5.7. Gef. OH 5.8.

Im Hydrochinon setzt sich in der Kälte nur eine OH-Gruppe um, offenbar deshalb, weil die Monokaliumverbindung als sehr schwer löslicher Niederschlag ausfällt.

Das Methyl-glykosid ist in der Kälte wegen zu geringer Löslichkeit überhaupt nicht zur Umsetzung zu bringen.

Anilin (frisch destilliert). — 0.1139, 0.1208 g Sbst.: 25.7, 27.4 ccm 0.056-n. Phenyl-isopropyl-kalium (indirekt).

$C_6H_5N.H$ . Ber. H 1.08. Gef. H 1.28, 1.27.

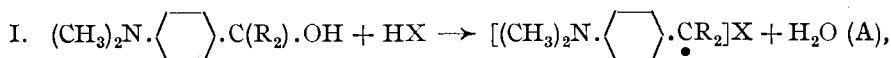
Diphenylamin,  $(C_6H_5)_2N.H$ . — 0.1076, 0.0927 g Sbst.: 11.7 ccm (direkt), 9.4 ccm (indirekt) 0.056-n. Phenyl-isopropyl-kalium. Ber. H 0.6. Gef. H 0.62, 0.58.

### 291. W. Dilthey und R. Dinklage: Zur Formulierung der Farbsalze. Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, VII.).

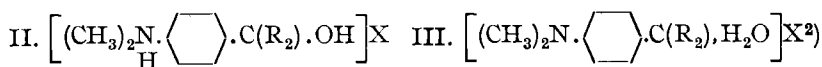
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. Mai 1929.)

In neuerer Zeit mehren sich die Versuche, einfache Farbsalze, wie Malachitgrün, Krystallviolett etc., mit Hilfe des Lösungsmittels — in den meisten Fällen Wasser — zu formulieren. Man stützt sich hierbei auf die Tatsache, daß viele Farbsalze mit Wasser krystallisieren, welches oft nicht ohne Zerstörung des Moleküls entfernt werden kann. Es wird also z. B. das folgende Schema:



nach welchem bei der Farbsalz-Bildung zwischen Carbinol-Base und Säure ein Molekül Wasser austritt, angezweifelt und dafür angenommen, daß das echte Farbsalz im Gegensatz zu dem allerseits als farblos betrachteten isomeren Ammoniumsalz II auch ein Aquo-carboniumsalz III sein könnte,



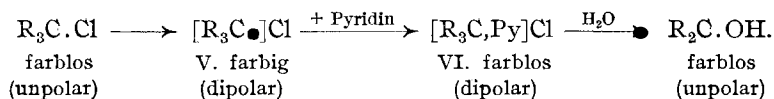
<sup>2)</sup> Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 974. <sup>1)</sup> VI. Mitteilung: B. **61**, 963 [1928].

<sup>2)</sup> E. Fierz und H. Köchlin, Helv. chim. Acta **1**, 211 [1918].

<sup>3)</sup> Lifschitz und Girbes, B. **61**, 1482 [1928]; vergl. auch A. Recsei, B. **60**, 2382 [1927].

wobei die Stellung des Wasser-Moleküls oder Lösungsmittels im Farb-Ion auch in die *para*-Stellung eines chinoid verwandelten Benzolkerns zu verlegen versucht wird (IV), um damit den Übergang zur Farbigkeit zu erklären. Wäre diese Annahme richtig, dann wäre nicht allein die von uns gebrauchte ionide Schreibweise, welche die Farbe in erster Linie mit dem koordinativ ungesättigten, heteropolaren, in Formel I durch einen kräftigen Punkt bezeichneten C-Atom in Verbindung bringt<sup>4)</sup>, nach welcher also ein durch Einlagerung von Lösungsmittel koordinativ gesättigtes Aquosalz III kein Farbsalz mehr sein könnte, sondern farblos bzw. nahezu farblos sein müßte, als unrichtig zu verwerfen, sondern es wäre auch jede chinoide Schreibweise hinfällig, die das Lösungsmittel unberücksichtigt läßt. Dadurch wird mit anderen Worten die Frage gestellt: Ist in den Triaryl-methan-Farbstoffen und allen ähnlichen Farbsalzen das zentrale C- (oder N-)Atom chemisch ungesättigt oder nicht?

Diese Frage hat man bisher stets bejaht und auch nicht angenommen, daß sich bei der Auflösung des Farbsalzes in Wasser dieses an das chinoide Lückenbindungs-System addiere. Es galt vielmehr nicht allein Gleichung A als maßgebend für die Farbsalz-Bildung, sondern es wurde auch keine Notwendigkeit empfunden, ein Farbsalz in festem und gelöstem Zustand verschieden zu formulieren. Die Erkenntnis nun, daß auch in den Farbsalzen Ionengitter vorliegen müssen, verlangt einen Ausdruck hierfür in der Formulierung, und deshalb wurde vor fast 10 Jahren vorgeschlagen, die Werner-sche Ionenformel auch für alle Farbsalze anzuwenden. Bedauerlicherweise hat Fierz (l. c.), welcher ebenfalls die Ionenformel vorschlug, seine Formel nicht konsequent auf alle Farbsalze übertragen. Seine Anschauungen müssen sich von den unsrigen doch weitergehend unterscheiden, da Fierz das Farbsalz des Krystallvioletts als Aquosalz schreibt, welches nach unserer Auffassung farblos sein müßte. In neuester Zeit hat auch E. Weitz<sup>5)</sup> erkannt, daß die Salznatur das wesentlichste Moment eines Farbsalzes darstellt. Seine Ausführungen, in denen unsere zahlreichen älteren Arbeiten leider nicht erwähnt sind, bieten gegenüber unseren Entwicklungen nur das eine Neue, daß eine Verteilung des heteropolaren Zustandes angenommen wird, die aber in konsequentem Weiterausbau zu den unhandlichen Formeln der Kaufmann-Königschen Zersplitterung führen muß. Zu solchen Formeln kommt man leicht, wenn man über die chinoide Formel zur Salzformel schreitet. Betrachtet man die Salzformel als das primäre, so führt kein logischer Weg zur chinoiden Schreibweise. Es ergibt sich vielmehr eine sehr einfache Beziehung zwischen farblos und farbig, z. B.:



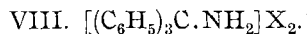
Es gibt also zwei Reihen von Carboniumsalzen farbige (V) und farblose<sup>6)</sup> (VI), die durch das Vorhandensein oder Nicht-Vorhandensein einer ortigen Lücke am zentralen C-Atom von einander verschieden sind. Um zwischen derartigen Salzen auch sprachlich unterscheiden zu können, möchten

<sup>4)</sup> vergl. hierzu W. Dilthey und R. Wizinger, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 321 [1928].

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. **34**, 542 [1928].

<sup>6)</sup> Auch Lifschitz betrachtet derartige Ionen als farblos.

wir vorschlagen, den Ausdruck Car**bon**iumsalze, entsprechend den, infolge ortiger Absättigung, farblosen Ammoniumsalzen für die Salze vom Typus VI zu reservieren, ein farbiges Salz V jedoch, um seinen ungesättigten Zustand zu kennzeichnen, als Car**ben**iumsalz zu benennen. Die von Wieland<sup>7)</sup> entdeckten, von Weitz<sup>8)</sup> um einige Beispiele vermehrten Additionsprodukte VII von negativen Resten an Triaryllamine, die, ohne daß Weitz dies erwähnt, von uns zuerst ihrer Salz-Natur nach erkannt wurden, wären



demnach als Am**en**ium-, die Salze der Azine, Oxazine etc. als Azen**ium**-, Oxazen**ium**-, Thiazen**ium**- etc. -Salze zu bezeichnen. Zu den Am**en**iumsalzen gehören vermutlich auch die von Hemilian und Silberstein<sup>9)</sup> entdeckten Additionsprodukte von Jod oder Brom (VIII) an Triphenylmethylamin; da diese einem ganz besonders interessanten Typus derartiger Salze vorstellen, haben wir eine Neu-Untersuchung dieser Verbindungen begonnen, die wir uns vorbehalten. Dieser Nomenklatur-Vorschlag geht aus von den ortigen Verhältnissen am Zentral-Kohlenstoffatom. Die hier-nach zu bildenden Namen decken sich vielfach mit den von R. Scholl<sup>10)</sup> nach anderen Prinzipien vorgeschlagenen, wie z. B. Xanthylen**ium** bzw. Xanthen**ium**. Auch wäre Methylen**ium** bzw. Methen**ium** mit Car**ben**ium als gleichwertig anzusehen. Daß man Piryliumsalze in Zukunft als Pirylen**ium**- oder Piryen**ium**-salze bezeichnen sollte, ist sehr einleuchtend.

Es ist nun behauptet worden, daß eine solche koordinative Lücke, wie wir sie annehmen, unmöglich bestehen könne, sie müsse in Lösung vom Lösungsmittel erfüllt werden<sup>11)</sup>. Nach dem Vorgange Alfred Werners wird man annehmen müssen, daß auch beim Auflösen eines Farbsalzes, z. B. in Wasser, die Farbionen zu Polyhydrat-Ionen werden, ebenso wie dies bei einem wasser-haltigen Hexaquo-chrom-Ion oder bei einem in festem Zustand wasser-freien Natrium-Ion der Fall ist. Ob aber die umhüllende Wasser-Schicht in das innere Gefüge des Ions eindringt oder nicht, hängt wohl von den Bedingungen ab und muß von Fall zu Fall daran entschieden werden, ob beim Auflösen eines wasser-freien Salzes irgendeine Reaktion erkennbar wird oder nicht. Sind für eine solche keinerlei Anzeichen vorhanden, ändert sich auch nichts Wesentliches an der doch recht empfindlichen Licht-Absorption, dann wird man Wasser oder irgendein anderes Lösungsmittel in der ortigen Lücke eines gelösten Farbsalzes nur dann annehmen dürfen, wenn dieses Wasser sich in festem Zustand in dieser Lücke schon vorfindet. Tatsächlich krystallisieren nun gerade viele der wichtigsten Farbsalze mit Wasser. Daher war es immer die übrigens stets klar erkannte Aufgabe der Chemiker, nachzuweisen, daß dieses Wasser für die Farbe ohne Bedeutung war. Dies geschah durch genaue Analysen wasser-freier Salzvertreter in der Annahme, daß, wenn ein Farbstoff ein zweifellos wasser-freies Salz liefert, auch in den Salzen, die eine Austreibung des Wassers ohne Zerstörung nicht gestatten, dieses Wasser für die Formulierung unwesentlich sei. Dies muß heute noch um so mehr gelten, als man durch die

<sup>7)</sup> B. **40**, 4268 [1907], **43**, 699 [1910].

<sup>8)</sup> B. **59**, 2307 [1926], **60**, 545 [1927].

<sup>9)</sup> B. **17**, 741 [1884].

<sup>10)</sup> B. **60**, 1685 [1927].

<sup>11)</sup> Lifschitz, l. c.

Arbeiten von H. Meerwein<sup>12)</sup> auf einen der Gründe für dieses Verhalten hingewiesen wird. Wenn z. B. ein Chlorzink-Doppelsalz in Wirklichkeit ein solches eines Hydroxosäure z. B.  $(\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{OH})_2)_2\text{H}_2$  oder  $[\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}$  ist, so ist es klar, daß eine Wasser-Beseitigung nur unter Zerstörung geschehen kann.

Aus der vorliegenden Reihe von durch Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung — nur diese läßt einwandfreie Entscheidung zu — analysierten Farbsalzen, erwähnen wir zunächst Doebners Violett. Hier haben Baeyer und Villiger<sup>13)</sup> nicht allein ein wasser-freies Pikrat analysiert, sondern auch festgestellt, daß das Chlorid wasser-frei zu erhalten ist.

Das einzige, bisher bekanntgewordene, wasser-freie Salz des Malachitgrüns ist das von Doebner analysierte Pikrat<sup>14)</sup>. Wir fügen diesem das ebenfalls wasser-freie Perchlorat<sup>15)</sup> hinzu welches aus Eisessig in schönen, grünen Nadeln erhalten wird.

0.1985 g Sbst.: 0.4676 g  $\text{CO}_2$ , 0.1085 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1607 g Sbst.: 0.3776 g  $\text{CO}_2$ , 0.0880 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{ClO}_4$ . Ber. C 64.23, H 5.84. Gef. C 64.25, 64.07, H 6.12, 6.13.

Das Brillantgrün-perchlorat wird aus Eisessig in grünen, gelblänzenden Nadeln erhalten, denen Eisessig anhaftet, wodurch die Krystalle ein violettes Aussehen erhalten. Der Eisessig kann entfernt werden. Das Salz ist wasser-frei.

Das Rhodamin-perchlorat wird aus Eisessig-Alkohol mit etwa 5 bis 10% Wasser in schönen, dunkelroten, grünlänzenden Krystallnadeln erhalten. Dieses Salz haben wir besonders sorgfältig untersucht, weil es mit einem Mol. Wasser krystallisiert, welches bei 110° ausgetrieben werden kann. Hierbei verändert sich das Salz nicht wesentlich, die Krystalle erscheinen lediglich etwas stumpfer. Das absolut trockne Salz ist sehr hygroskopisch und muß mit großer Vorsicht verbrannt werden. Es zersetzt sich gegen 150°.

0.2036 g Sbst.: 0.4698 g  $\text{CO}_2$ , 0.1164 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClO}_4$ . Ber. C 63.1, H 6.2. Gef. C 62.93, H 6.4.

Zwei weitere Analysen führten zu demselben Resultat, so daß das Salz sicher wasser-frei erhalten werden kann. Das wasser-haltige Perchlorat ist demgemäß kein Aquosalz mit eingelagertem Wasser-Molekül.

Krystallviolett: Die vollständige Analyse des wasser-freien salzsäuren Salzes verdanken wir A. W. Hofmann<sup>16)</sup>. Das aus Eisessig in schönen, violetten, grün-glänzenden Täfelchen zu erhaltende Perchlorat zersetzt sich zwischen 190° und 200°. Es ist wasser-frei und gibt nach dem Trocknen bei 105° folgende Werte.

0.1118 g Sbst.: 0.2599 g  $\text{CO}_2$ , 0.0691 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{ClO}_4$ . Ber. C 63.63, H 6.4. Gef. C 63.4, H 6.9.

<sup>12)</sup> A. 455, 236 [1927]. <sup>13)</sup> B. 37, 2863 [1904]. <sup>14)</sup> B. 11, 1238 [1878].

<sup>15)</sup> Die Herstellung der Perchlorate geschah durch Umsetzung eines geeigneten Farbsalzes mit Natriumperchlorat in heißer, etwa 15-proz. Essigsäure. Die Salze fielen dabei meist sofort krystallinisch aus, wurden dann aber noch durch Umlösen gereinigt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen erleiden sie meist explosions-artige Zersetzung, so daß keine scharfen Schmelzpunkte zu ermitteln sind. <sup>16)</sup> B. 18, 768 [1885].

**Victoriablau:** Das Perchlorat wird aus Nitro-methan in dunkelblauen, messing-glänzenden Würfeln, die sich gegen 260—265° unter Explosion zersetzen, erhalten.

0.2609 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.6669 g CO<sub>2</sub>, 0.1380 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub>. Ber. C 69.9, H 5.9. Gef. C 69.72, H 5.92.

**Pararosanilin:** Wasser-freie Salze des Parafuchsin haben wir im Schrifttum nicht gefunden. Das dunkelrote, in grünglänzenden Nadeln krystallisierende Perchlorat ist wasser-frei und nicht hygroskopisch.

5.01 mg Sbst.: 10.8 mg CO<sub>2</sub>, 2.04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub>. Ber. C 58.82, H 4.6. Gef. C 58.8, H 4.617).

Wasser-frei sind ferner die Salze des Anilinblaus, die Hausdörfer<sup>18)</sup> analysiert hat.

Von Azeniumsalzen sei erwähnt, daß Bindschedler<sup>19)</sup> das Zink- und Quecksilberchlorid-Doppelsalz seines „Grüns“ vollständig durchanalysiert und wasser-frei befunden hat. Dasselbe gilt vom Chlorid von Meldolas Blau<sup>20)</sup>, sowie von den Salzen des Phenosafranins<sup>21)</sup>.

**Methylenblau:** Wasser-freie Salze von Methylenblau sind bisher nicht charakterisiert. Das Perchlorat wird aus Eisessig und gewöhnl. Alkohol in tief dunkelblauen, goldglänzenden Krystallen erhalten, die wasser-frei sind.

0.1945 g Sbst.: 0.3537 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>SClO<sub>4</sub>. Ber. C 50.04, H 4.7. Gef. C 49.6, H 4.8.

Besonders wichtig ist die Entscheidung dieser Frage bei den nur ein Auxochrom<sup>22)</sup> enthaltenden Triphenyl-methan-Derivaten. Baeyer und Villiger (l. c.) konnten das Pikrat des *p*-Amino-triphenyl-carbinols als wasser-freies Farbsalz erhalten. Wir fügen das durch Schütteln der Benzol-Lösung des Carbinols mit 70-proz. Überchlorsäure erhaltene, aus Eisessig in dunkelroten, fast schwarzroten Krystallen ausfallende Perchlorat hinzu. Es ist wasser-frei und schmilzt bei 209—210°.

4.748 mg Sbst.: 11.07 mg CO<sub>2</sub>, 2.06 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2146 g Sbst.: 0.0833 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NClO<sub>4</sub>. Ber. C 63.75, H 4.5, Cl 9.9. Gef. C 63.6, H 4.8, Cl 9.6.

Bei dem *p*-Dimethylamino-triphenyl-carbinol gelang es Baeyer und Villiger (l. c.), zwar die Carbeniumform nachzuweisen, jedoch analysierten sie die Salze nicht. Wir konnten durch häufiges Umlösen aus Alkohol ein dunkelrote Krystalle bildendes Pikrat vom Schmp. 169—170° als wasser-freies Farbsalz erhalten.

0.1116 g Sbst.: 0.2582 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1487 g Sbst.: 13.9 ccm N (13°, 752 mm)<sup>23)</sup>.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 63.0, H 4.25, N 10.9. Gef. C 63.1, H 4.2, N 11.04.

Es sei betont, daß die Farbsalze dieser Amino-triphenyl-carbinole nicht gelb, sondern, wie auch schon Baeyer und Villiger bemerkten, rot-orange sind. Das Oxalat ist allerdings wesentlich gelber als das Perchlorat. Seine Analysen zeigen aber, daß es ein in der Zusammensetzung wechselndes

<sup>17)</sup> Analyse der Feinchemie Dr. Schoeller.

<sup>18)</sup> B. **23**, 1964 [1890]; siehe auch A. W. Hofmann, A. **132**, 160 [1864].

<sup>19)</sup> B. **16**, 865 [1883]. <sup>20)</sup> Journ. chem. Soc. London **39**, 37 [1881].

<sup>21)</sup> Nietzki, B. **16**, 464 [1883].

<sup>22)</sup> Die Angaben hierüber sind der Dissertation von O. Reeh, Bonn 1925, entnommen.

<sup>23)</sup> Die Stickstoff-Bestimmung verdanken wir Hrn. Dr. Fleitmann.

Gemisch eines wasser-freien und wasser-haltigen Salzes darstellt, wobei es sich offenbar um Carbenium- und Ammonium- bzw. Carboniumform handelt. Die Konkurrenz zwischen Carbenium- und Ammoniumform bedingt jedenfalls die Unechtheit der Färbungen dieser Salze. Erst bei zwei Auxochromen ist dieser Widerstreit zugunsten der Carbeniumform entschieden.

Hiermit dürfte zur Genüge gezeigt sein, daß in allen Farbstoffgruppen dieser Art wasser-freie Farbsalze leicht erhalten werden können, daß also die Farbstoffbildung durch Gleichung A im wesentlichen richtig wiedergegeben wird. Die koordinations-chemische Lücke am Zentralatom (C oder N) ist also bei Salzen in festem Zustand einwandfrei bewiesen. Da bei der Auflösung der Salze keinerlei wesentliche Farbänderung zu beobachten ist, abgesehen vielleicht von einer Intensitäts-Steigerung, bedingt durch Abnahme der in festem Zustand wahrscheinlich vorhandenen Assoziation, darf eine Ausfüllung der ortigen Lücke durch Lösungsmittel nicht angenommen werden.

Somit ist die Einfügung des Lösungsmittels in die Formulierung der Farbsalze (Lifschitz) vollkommen willkürlich und führt zu unhaltbaren, lediglich ad hoc gemachten Hypothesen. Im übrigen müssen wir es ablehnen, auf die ebenso entschiedenen, wie zu Unrecht erfolgten Angriffe der genannten Autoren zu antworten.

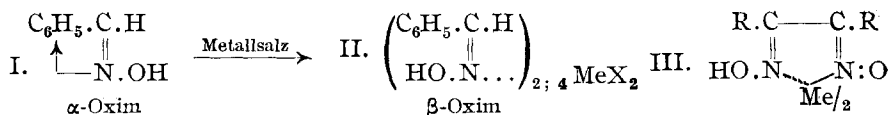
## 292. W. Hieber und F. Leutert:

### Über das komplexchemische Verhalten stereoisomerer Oxime (Metallsalz-Reaktionen der Oxime, III. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Mai 1929.)

In früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> über die „spezifische Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze“ konnte gezeigt werden, daß beim Zustandekommen komplexer Verbindungen mit Oximen sowohl die Natur des betr. Metallsalzes, wie auch die spezielle Konstitution des Oxims, insbesondere dessen sterische Konfiguration, eine wesentliche Rolle spielen. So besitzt von den Halogeniden des Kobalts, Nickels und Kupfers das Kupfer(II)-chlorid die größte Tendenz zur Anlagerung von Oximen. Die koordinative Bindung des Metallatoms an die Oximgruppe kommt dabei stets am Stickstoffatom zur Wirkung, und zwar in der dem Hydroxyl entgegengesetzten Richtung (Tetraeder-Schema<sup>2)</sup>); bei aromatischen Oximen tritt sie in *syn*-Stellung zu einer Phenylgruppe, die bereits den Oxim-Stickstoff beansprucht, gewöhnlich nicht mehr auf (I). Es wird damit vom sterischen Standpunkt aus verständlich, daß unter dem Einfluß von Metallsalzen Umlagerungen stereoisomerer Oxime stattfinden, wie z. B. bei  $\alpha$ -Aldoximen (*syn*-H-Formen), die hierbei in die reaktionsfähigen, an sich labileren  $\beta$ -Isomeren (*syn*-Aryl-Formen) übergehen (II).



<sup>1)</sup> B. 60, 2296, 2310 [1927].

<sup>2)</sup> W. Hieber u. F. Sonneck, A. 456, 92 [1927].