und es scheidet sich ein Teil des Additionsproduktes aus; filtriert man es ab und dunstet das Filtrat ein, so krystallisiert der Rest aus, den man von beigemengtem Chinolin durch Auswaschen mit Äther befreit.

Die Verbindung krystallisiert aus Wasser in glänzenden, orangefarbenen, lichtbrechenden Täfelchen, aus Alkohol in gelben Nadeln und zersetzt sich bei 250°; sie ist in Wasser ziemlich löslich, sehr schwer hingegen in Alkohol und unlöslich in Äther, Essigäther und Aceton; ihre alkoholische Lösung fluoresciert grün.

0.1837 g Subst.: 0.2851 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₁₁H₁₁ON₂J. Ber. C 42.04, H 3.53.

Gef. » 42.32, » 3.82.

710. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Carboniumperchlorate.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wiss. zu München.]
(Eingegangen am 9. Dezember 1909.)

Die farbigen Salze und Molekülverbindungen des Triphenylcarbinols, sowie seiner Abkömmlinge sind neuerdings im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe vielfach untersucht worden. Norris und Sanders¹⁾ stellten die bernsteingelbe Verbindung von Triphenylmethylchlorid mit einem Molekül Aluminiumchlorid dar. F. Kehrmaun und F. Wentzel²⁾ erhielten orangefarbene Krystalle von Triphenylmethylchlorid mit Zinnchlorid. An den Eisenchloridsalzen von Tri-*p*-chlortriphenylmethylbromid, C₁₉H₁₂Cl₃Br, FeCl₃, braune Blättchen, und von Tri-*p*-bromtriphenylchlorid, C₁₉H₁₂Br₃Cl, FeCl₃, ziegelrotes Krystallpulver, wies A. v. Baeyer³⁾ die Unhaltbarkeit der chinoiden Formeln für diese Gruppe farbiger Kohlenstoffsalze nach. Er nimmt an, daß das farblose Triphenylmethylechlorid unter der Einwirkung von Metallchloriden oder auch von Phenolen⁴⁾ in einen salzartigen, gelben Zustand übergeht. Sehr schön farbig sind nach Baeyer⁵⁾ die Zinnchloriddoppelsalze von *p*-Trichlor- und *p*-Trijodtriphenylmethylechlorid, nämlich C₁₉H₁₂Cl₃ + SnCl₄ und C₁₉H₁₂J₃Cl + SnCl₄. Gomborg⁶⁾ hält neuerdings an der Ansicht fest, daß die farbigen Carbinolsalze chinoide Struktur besitzen, während die farb-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **25**, 54 [1901].

²⁾ Diese Berichte **34**, 3818 [1901]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 3083 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 2624 [1909]. ⁵⁾ Diese Berichte **38**, 1156 [1905].

⁶⁾ Diese Berichte **42**, 406 [1909].

losen benzoid gebaut sind, d. h. dem normalen Triphenylmethylchlorid entsprechen.

Salze des Triphenylcarbinols mit Sauerstoffsäuren sind aus den Komponenten nicht in krystallisierter Form erhalten worden. Nur durch Umsetzen von Triphenylchlormethan mit Silbersulfat in Schwefligsäurelösung gelangten Gombert und Cone¹⁾ zu einem tiefdunkelroten Triphenylmethylsulfat. Vom Tritolylcarbinol erhielt J. F. Norris²⁾ die übersauren Salze $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{NO}_3$, $2 \text{NO}_3\text{H}$ und $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{SO}_4\text{H}$, SO_4H_2 .

Auch A. v. Baeyer brachte das ölige, orangefarbene Triphenylcarbinolsulfat nicht zum Krystallisieren; aber von den substituierten Triphenylcarbinolen isolierte er die folgenden Sulfate³⁾: *p*-Trianisylmethylidisulfat, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$, orangegelbe Nadeln, in schwefelsäureärmerer Form $(\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4\text{H})_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$ carmoisinrote Krystalle. *m*-Trianisylcarbinoldisulfat, $(\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4\text{H})_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$, bordeauxrote Nadeln. *p*-Trichlorcarbinoldisulfat, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cl}_3 \cdot \text{SO}_4\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$, braune Prismen oder Nadeln von schwach grünlichblauer Oberflächenfarbe. *p*-Trijodcarbinoldisulfat, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{J}_3 \cdot \text{SO}_4\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$, braune Krystalle mit sehr starkem, grünem Metallglanz.

Einfache Salze des Phenolphthaleins sind bis jetzt ebensowenig isoliert worden wie die des unsubstituierten Triphenylcarbinols. Weder mit Schwefelsäure noch mit Chlorwasserstoff gelangten Kurt H. Meyer und A. Hantzsch⁴⁾ zu krystallisierten Verbindungen. Dafür erhielten sie die prachtvoll roten Doppelverbindungen mit Aluminiumchlorid und Zinnchlorid.

Vom Fluorescein-diäthyläther stellten Nietzki⁵⁾ und Schröter das gelbe Monochlorhydrat dar.

Wir fanden nun, daß die Überchlorsäure mit beinahe allen Abkömmlingen des Triphenylcarbinols ausgezeichnet krystallisierte Verbindungen liefert. Für die stark basischen Glieder der Fuchsin-Gruppe kann die verdünnte, wäßrige Überchlorsäure als vorzügliches Hilfsmittel dienen, um selbst aus stark verdünnten Lösungen krystallisierte Perchlorate zu fällen. Doch soll hiervon an anderem Orte des näheren Mitteilung gemacht werden.

Die hier beschriebenen Perchlorate vom Triphenylcarbinol, Phenolphthalein, Fluorescein und dem wegen seiner Halochromie neuerdings⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3543 [1904], siehe aber die soeben erschienene Arbeit Ann. d. Chem. **370**, 193.

²⁾ Amer. Chem. Journ. **38**, 627. ³⁾ Diese Berichte **38**, 1156 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 3479 [1907]. ⁵⁾ Diese Berichte **28**, 50 [1895].

⁶⁾ Siehe die Literatur bei Henrich, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie. Braunschweig, Vieweg, 1908, S. 159.

vielfach untersuchten Dibenzal-aceton stellten wir mittels 71-prozentiger, reiner Überchlorsäure dar, die aus der käuflichen verdünnten durch Eindampfen bis 136° und darauffolgendes Destillieren gewonnen worden war. Es sei hervorgehoben, daß eine solche Säure sich fast gefahrlos handhaben läßt, kaum anders wie konzentrierte Schwefelsäure. Auch die trocknen Verbindungen dieser Säure mit den Carbinolen verpuffen nur mäßig stark, wenn sie über 200° erhitzt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie ungefährlich und zeigen auch kaum eine Neigung zur inneren Oxydation.

Das Bindungsbestreben der Überchlorsäure an die Carbinole ist, auf gleiche Äquivalente berechnet, doppelt so groß wie das der Schwefelsäure, d. h. um den Eintritt von Färbung, also Salzbildung, zu erzielen, müssen auf ein gegebenes Quantum Wasser ungefähr gleiche Gewichtsmengen Schwefelsäure wie Überchlorsäure treffen. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung (S. 4859) wenigstens in erster Annäherung.

Die Angaben der Säurekonzentrationen sind so zu verstehen, daß auf 100 ccm der Säure die angegebene Zahl in Gramm der wasserfreien Säure trifft. Stets war die Säure in großem Überschuß über die angewendete Substanz.

Wie man sieht, wirkt die Überchlorsäure von 120 g ClO_4H in 100 ccm ähnlich färbend wie die Schwefelsäure von 120 g SO_4H_2 auf 100 ccm und desgleichen die Säuren von 94 g auf 100 ccm.

Es erscheint uns nötig, diese vorläufige Feststellung, daß nicht die Äquivalentzahl, sondern die Molzahl pro Liter für die Färbung in Betracht kommt, physikalisch-chemisch, namentlich spektralanalytisch, näher zu verfolgen. Wir hoffen, auf diesem Wege zu einer Methode zu gelangen, um den Hydratationsgrad von Säuren in wäßrigen Lösungen ermitteln zu können und werden später darüber berichten.

Wasserhaltiges Triphenylcarbinol-perchlorat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}(\text{OH}_2).\text{ClO}_4$.

Am schönsten krystallisiert erhält man dieses Salz, indem man zu der reinen Ätherlösung von 2 g Carbinol 6 ccm der Überchlorsäure von 71.5 % zufügt. Sofort teilt sich die Flüssigkeit in eine obere, fast farblose und eine untere, intensiv rotgelbe Schicht. Nach dem Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure trennt man den Krystallbrei von der Säure durch Absaugen auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Das Krystallpulver besteht aus tiefgelben Oktaedern von bläulichem Glanz mit Andeutung von Doppelbrechung wie bei optisch anomalen Krystallen.

	Triphenyl- carbinol	<i>p</i> -Trijodtriphenyl- carbinol	Tri- <i>o</i> -anisyl- carbinol	Phenolphthalein	Fluorescein	Dibenzalacetone
Überechorsäure mit 120 g ClO ₄ H auf 100 cem	rotgelbe Lösung und rot- gelbe Krystalle	rubinrote Lösung, metallisch glän- zendes Krystall- pulver	dunkelviolett Krystallpulver	rotgelbe Lösung, carmoisinrote Kry- stalle	gelbe Lösung, gelbes Pulver	gelbe Lösung, orangefarbene Kry- stalle
Überechorsäure mit 94 g ClO ₄ H auf 100 cem	gelbe Lösung, gelbe Krystalle	fast farblose Flüssigkeit, farb- lose Krystalle	dunkelviolett Krystallpulver	blaßgelblichrosa Flüssigkeit, farblose Krystalle	gelbe Lösung, gelbes Pulver	fast farblose Lösung, orangefarbene Kry- stalle
Schwefelsäure mit 150 g SO ₄ H ₂ auf 100 cem	rotgelbe Lösung	rubinrote Lösung, grünglänzende Krystalle	violettrote Lösung	rotgelbe Lösung	gelbe Lösung	gelbrote Lösung
Schwefelsäure mit 120 g SO ₄ H ₂ auf 100 cem	rotgelbe Lösung	schwach rötliche, fast farblose Flüssigkeit, farb- lose Krystalle	violette Lösung	rötlichgelbe Lösung, farblose Krystalle	gelbe Lösung, gelbes Pulver	gelbe Lösung, orangefarbene Kry- stalle
Schwefelsäure mit 94 g SO ₄ H ₂ auf 100 cem	gelbe Lösung, farblose Kry- stalle	farblose Flüssig- keit, farblose Kry- stalle	trübe violett	farblos	gelbe Lösung, orange gelbes Pulver	blaßgelbe Lösung, blaßgelbe Kry- stalle
Schwefelsäure mit 80 g SO ₄ H ₂ auf 100 cem	blaßgelbe Lösung, farb- lose Krystalle	—	trübe violett	—	gelbe Lösung, orange gelbes Pulver	blaßgelbe Lösung, blaßgelbe Kry- stalle

0.1360 g Sbst. (über Phosphorsäureanhydrid gewichtskonstanten Präparates): 0.3168 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.1348 g Sbst.: 0.3120 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.2328 g Sbst.: 0.0926 g AgCl . — 0.2092 g Sbst.: 0.0855 g AgCl .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{ClO}_4$. Ber. C 63.33, H 4.72, Cl 9.72.

Gef. » 63.53, 63.12, » 4.65, 4.73, » 9.83, 10.11.

Dies Salz verpufft beim Erhitzen schwach. Wasser spaltet sofort in Säure und farbloses Carbinol, das mit dem Schmp. 159° , also unverändert, zurückgewonnen wurde. Erst nach langem Aufbewahren oder schneller bei erhöhter Temperatur wird das Triphenylcarbinol von der daran gebundenen Überchlorsäure in geringem Maße angegriffen und ein braunroter Farbstoff gebildet, dessen rote alkalische Lösung ein Absorptionsband von λ 579 bis λ 548 zeigt.

Die hier zur Analyse benutzten Präparate lieferten mit Natronlauge keine Spur von Färbung, sondern ganz reines Triphenylcarbinol.

Absoluter Alkohol löst ohne Färbung auf. Äther läßt das rote Krystallpulver anscheinend unverändert.

Chloroform und Benzol lösen in der Hitze teilweise mit gelber Farbe auf; das Benzol- oder Xylollfiltrat erscheint nach dem Erkalten farblos mit weißer Trübung, in der Hitze aber wieder gelb. Eisessig löst in der Hitze mit rotgelber Farbe, die beim Erkalten heller wird. Rauchende Salzsäure erscheint über den roten Krystallen gelb gefärbt, wobei wahrscheinlich ein Teil der Überchlorsäure durch Salzsäure verdrängt wird. Als wir nämlich die Lösung von 2 g Triphenylcarbinol in 5 ccm Eisessig und 4 ccm Überchlorsäure in Chlorwasserstoff-Atmosphäre über Pentoxyd konzentrierten, erhielten wir oktaedrische Krystalle mit schwacher Doppelbrechung von gelber Farbe, deren Gesamtchlorgehalt von 11.32 % zum großen Teil, nämlich 7.35 %, durch Silbernitrat direkt fällbar war. Es bilden sich also Mischkrystalle resp. Doppelsalze (siehe später) von Perchlorat und Chlorid oder schwer unterscheidbare Gemenge, indem die Salzsäure die Überchlorsäure teilweise verdrängt.

Über die Struktur unseres Perchlorates wollen wir einstweilen kein definitives Urteil abgeben. Denn außer der hier angenommenen einfachsten Formel muß auch die Möglichkeit einer chinoiden Gruppierung erwogen werden. Daß die allerdings nur sehr verdünnten Benzol- oder Xylollösungen in der Hitze gelb, in der Kälte farblos erscheinen, kann nach Gomberg¹⁾ so gedeutet werden, daß dies

¹⁾ Diese Berichte **42**, 406 [1909]. Während diese Arbeit sich im Druck befand, erschien am 15. Dezember in den Ann. d. Chem. die Mitteilung von Gomberg und Cone, in der das Triphenylcarbinolperchlorat beschrieben und auf die hervorragende Brauchbarkeit der Überchlorsäure für ähnliche Fälle von Halochromie hingewiesen wird.

Perchlorat in einer gefärbten chinoiden und einer farblosen benzoiden Form existiert; doch ist es bis jetzt nicht gelungen, ein farbloses Triphenylcarbinolperchlorat zu fassen.

Wasserfreies Triphenylcarbinol-perchlorat, $(C_6H_5)_3C.O_4Cl$.

Man löst Triphenylcarbinol, 2 g, in Essigsäureanhydrid auf und fügt unter starker Abkühlung 1.5 bis 2 ccm der 71-prozentigen Überchlorsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief rotgelb und scheidet bei größerer Konzentration alsbald eine tief gelbe, bläulich glänzende Krystallisation ab. Verdünntere Lösungen werden im Vakuum über Schwefelsäure eingeeengt. Nach völligem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf porösem Ton erhält man oktaederähnliche Krystalle, die im durchfallenden Licht braungelb bis braunrot, im reflektierten Licht bläulich glänzend erscheinen und Doppelbrechung mit lebhaften Polarisationsfarben zeigen.

0.1218 g Subst.: 0.2942 g CO_2 , 0.0497 g H_2O . — 0.1312 g Subst.: 0.0820 g AgCl nach dem Verglühen mit Soda.

$(C_6H_5)_3C.O_4Cl$. Ber. C 66.60, H 4.38, Cl 10.38.

Gef. » 65.87, » 4.53, » 10.60.

Daß die Analyse etwas zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Wasserstoff aufweist, erklärt sich aus dem ganz auffallend starken Bestreben dieser Substanz, Wasser aus der Luft aufzunehmen und in das wasserhaltige Perchlorat überzugehen. Die Krystalle färben sich dabei heller rot und zerfallen schließlich wie das vorhin beschriebene Perchlorat in farbloses Triphenylcarbinol und Überchlorsäure. Auch Natronlauge liefert ganz farbloses Carbinol und nimmt auch nicht spurenweise Färbung an, woraus folgt, daß keine Oxydation eingetreten sein kann. Äther löst fast gar nichts auf, Eisessig in der Kälte wenig, in der Hitze reichlich mit rotgelber Farbe, die beim Erkalten blaßgelb wird; absoluter Alkohol löst sofort farblos auf.

Um zu beweisen, daß außer dem einen Säurerest der Überchlorsäure nicht auch Essigsäure aus dem bei der Darstellung verwendeten Essigsäureanhydrid gebunden wurde, bestimmten wir den Verbrauch der Substanz gegen $1/10$ -n. Barytwasser und fanden diesen einem Säureäquivalent entsprechend.

Verhalten von Triphenylchlormethan gegen Überchlorsäure.

Schon Kehrman und Wentzel¹⁾ haben gefunden, daß Triphenylchlormethan durch konzentrierte Schwefelsäure ähnlich zersetzt

¹⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1902].

wird wie Kochsalz, indem Chlorwasserstoff entweicht und ein Triphenylcarbinolsulfat entsteht, das aber nicht isoliert werden konnte.

Auch die konzentrierte 71-prozentige Überchlorsäure macht aus dem Triphenylchlormethan Salzsäure frei und liefert eine gelbe Lösung. Läßt man die Überchlorsäure, 5 ccm, auf die ätherische Lösung von 2 g Triphenylchlormethan wirken und verdunstet das Lösungsmittel über Schwefelsäure, so bilden sich rötlich braungelbe Oktaeder, die im Vakuum über Phosphorpentoxyd beinahe die Zusammensetzung des wasserfreien Perchlorates $C_{19}H_{15}.ClO_4$ erreichen und sich diesem bis auf die mehr braungelbe Farbe äußerlich und auch gegen Wasser sehr ähnlich verhalten.

Hindert man aber den Salzsäure-Austritt, indem man die ätherische Mischung in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre über Schwefelsäure eindunstet, so erhält man große, schwach doppelbrechende, oktaederähnliche Krystalle von citronengelber Farbe und hellbläulichem Glanz, die nach mehrstündigem Trocknen in verdünntem Chlorwasserstoffgas über Phosphorpentoxyd auf porösem Ton (bei $+5^\circ$) einem Doppelsalz oder Mischsalz $(C_{19}H_{15}Cl)_2, C_{19}H_{15}ClO_4$ entsprechen.

0.2330 g Sbst.: 0.1094 g AgCl. — 0.2294 g Sbst., mit Natriumcarbonat auf dem Wasserbad zersetzt, 0.0684 g AgCl.

Ber. Gesamtchlor	11.84,	Salzsäurechlor	7.89.
Gef. "	11.61,	"	7.37.

Mit Wasser erhält man schließlich Triphenylcarbinol und wahrscheinlich auch Triphenylchlormethan, dessen Hydrolysierbarkeit die typischen Salzsäure-Reaktionen in der wäßrigen Flüssigkeit veranlaßt. Alkohol absol. löst sehr schnell unter Entfärbung, Äther löst kaum auf. Essigsäureanhydrid gibt eine goldgelbe Lösung.

Wir wollen diese merkwürdige Verbindung noch ausführlicher untersuchen, namentlich im Hinblick auf die neuste Arbeit von Baeyer¹⁾, der den Übergang des farblosen Triphenylmethylchlorides in die braungelbe Form unter dem Einfluß von Phenolen erörterte. Vielleicht hat man hier das Bindeglied zwischen Doppelsalzen und Chinhydrone vor sich, an welche unsere Krystalle durch die auffallende Oberflächenfarbe erinnern.

Phenolphthalein-perchlorat, $C_{20}H_{14}O_4, 1 ClO_4 H, 1 H_2O$.

Während das rote Sulfat des Phenolphthaleins von Kurt H. Meyer und A. Hantzsch nicht krystallisiert erhalten werden konnte, ist das Phenolphthaleinperchlorat sehr leicht absolut rein in prächtigen Krystallen zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2624 [1909].

Reines Phenolphthalein, 2 g, werden mit 16 g der 71-prozentigen Überchlorsäure geschüttelt und die rötliche, teilweise gelöste und teilweise suspendierte Mischung bei $+10^{\circ}$ 2 Tage lang aufbewahrt. Die carmoisinrote Krystallmasse wird durch Absaugen im Platinfiltrertiegel von der überschüssigen Säure getrennt und auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd völlig getrocknet. Die Krystalle erscheinen im auffallenden Licht hellblauglänzend, im durchfallenden rubinrot, zeigen rhombischen Umriß mit ca. 70° spitzem Winkel und sind stark dichroitisch, nämlich parallel der langen Diagonalen orangerot, senkrecht dazu tief dunkelrot gefärbt.

0.1322 g Sbst.: 0.2650 g CO_2 , 0.0464 g H_2O . — 0.2654 g Sbst. mit Wasser zersetzt, filtriert, Überchlorsäure entsprechend 6.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.4028 g Sbst. mit Wasser zersetzt, filtriert, Überchlorsäure entsprechend 9.76 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4 \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 55.04, H 3.89, Cl 8.14.

Gef. » 54.74, » 3.89, » 8.17, 8.48.

Durch Wasser wird dieses Perchlorat sofort gespalten in farbloses Phenolphthalein und freie Überchlorsäure. Auch absoluter Alkohol, Eisessig, Essigäther und selbst über Natrium getrockneter Äthyläther lösen fast ganz farblos auf.

Mit der Annahme, daß durch die wasserhaltige Säure eine Aufspaltung des Phenolphthaleins zur Carbonsäure erfolgt, stimmen die Formulierungen der Phenolphthaleinsalze durch Hantzsch und Baeyer überein. An die Hydroxylgruppe des Carbinols bindet sich die Überchlorsäure zum Aquosalz. Die Farbvertiefung des Phenolphthaleinperchlorates gegenüber dem Triphenylcarbinolperchlorat kann auf die auxochromen Hydroxylgruppen zurückgeführt werden. Dieser benzoiden Formulierung $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \cdot (\text{OH}_2) \cdot \text{O}_4\text{Cl}$ gegenüber ist auch die chinoide zu berücksichtigen, nämlich $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O}_4\text{Cl} \end{smallmatrix}$, die der Auffassung von Kurt H. Meyer und A. Hantzsch¹⁾ über das Zinnchlorid- und Aluminiumchlorid-Doppelsalz des Phenolphthaleins entspräche. Das von uns bereits in Angriff genommene Studium der Chinouperchlorate wird uns Anhaltspunkte für die Beurteilung der beiden Ansichten liefern.

Fluorescein-diperchlorat, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot 2\text{ClO}_4\text{H}$.

Bringt man reine 72-prozentige Überchlorsäure zu Fluorescein, so gehen die roten Krystalle sofort in ein gelbes Pulver über, das

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3479 [1907].

sich in der überschüssigen Säure nur sehr wenig mit gelber Farbe auflöst. Nach dem Absaugen im Neubauer-Tiegel hält die äußerst fein kristalline Substanz noch überschüssige Säure zurück, die erst nach mehrtägigem Verweilen auf porösem Ton im Vakuum entfernt wird. Das über Phosphorpentoxyd gewichtskonstante Präparat entspricht der vorstehenden Formel.

Um jedoch des vollständigen Umsatzes zwischen dem Fluorescein und der Überchlorsäure sicher zu sein, haben wir die aus frisch gefälltem Fluorescein erhaltliche, konzentrierte, ätherische Lösung mit der Säure (17 g Säure auf 5 g Fluorescein) gefällt und das gelbe Pulver wie oben getrocknet.

0.1436 g Sbst.: 0.2386 g CO_2 , 0.0406 g H_2O . — 0.2608 g Sbst.: 0.1370 g AgCl nach Schmelzen mit Soda.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5, 2\text{ClO}_4\text{H}$. Ber. C 45.11, H 2.62, Cl 13.32.

Gef. » 45.31, » 3.15, » 12.69.

Gegen feuchte Luft ist das Fluoresceinperchlorat ungleich beständiger, als das Phenolphthaleinperchlorat. Wasser löst nur schwierig auf mit grüngelber Fluoreszenz, der Rückstand enthält noch viel gebundene Überchlorsäure und verpufft in der Hitze auch nach wiederholtem Ausziehen mit Wasser.

Die vorstehende Analyse beweist, daß Fluorescein nicht wie das Phenolphthalein nur ein Molekül Überchlorsäure, sondern zwei Moleküle bindet. Auffallend ist die im Vergleich mit der Ausgangssubstanz helle, gelbe Farbe des Fluoresceinperchlorats, während das farblose Phenolphthalein ein intensiv carmoisinrotes Perchlorat liefert.

Dibenzalaceton-perchlorat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}, \text{ClO}_4\text{H}$.

(Nach Versuchen von H. Lecher.)

Zu der Lösung von 2 g Dibenzalaceton in 50 ccm trockenem Äther fügt man 3 ccm der 71-proz. Überchlorsäure. Sogleich fällt ein rotes Krystallpulver aus, das man zur Vervollständigung der Abscheidung samt der Flüssigkeit über Schwefelsäure noch einige Stunden verweilen läßt. Die auf Ton im Vakuum über Pentoxyd gewichtskonstante Krystallisation sieht orangerot aus wie Kaliumbichromat und besteht aus prächtig gelbroten Prismen mit aufgesetzten Domen. Die Lichtauslöschung bei gekreuzten Nicols erfolgt unter einem Winkel von 45° zur langen Prismenkante.

0.1351 g Sbst.: 0.5003 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.3249 g Sbst. gaben mit Wasser soviel Säure als 9.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entsprechen. — 0.6354 g Sbst.: 0.2700 g AgCl (nach Schmelzen mit Soda).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}, \text{ClO}_4\text{H}$. Ber. C 60.25, H 4.54, ClO_4H 30.02, Chlor 10.60.

Gef. » 60.61, » 5.01, » 30.00, » 10.52.

Wasser spaltet in wenigen Augenblicken in reines Dibenzalacetone vom Schmp. 112.3° und freie Überchlorsäure. Absoluter Alkohol entfärbt unter Lösung fast vollkommen. Reiner Äther löst mit goldgelber Farbe nur wenig auf, Eisessig desgleichen. Erst bei hoher Temperatur verpufft die Substanz, während bei +15° auch nach wochenlangem Aufbewahren keine Oxydation erfolgt.

Während das von J. Thiele und F. Straus¹⁾ dargestellte Monochlorhydrat des Dibenzalacetons farblos ist und erst nach Aufnahme eines zweiten Chlorwasserstoffmoleküls das rote Chlorhydrat von Baeyer²⁾ und Vorländer³⁾ liefert, genügt bereits 1 Mol. Überchlorsäure, die, wie später gezeigt werden soll, stets einbasisch wirkt, um die Färbung in voller Kraft zu entwickeln⁴⁾. Demgemäß besteht nach unserer Ansicht kein Grund, die von Baeyer⁵⁾ angenommene Carboniumvalenz in den gefärbten Salzen des Dibenzalacetons aufzugeben.

Weitere Mitteilungen über halochrome Perchlorate werden demnächst folgen.

711. R. Stöermer: Über die Umlagerung stabiler stereoisomerer Äthylenkörper in labile durch ultraviolett Licht (I).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1909.)

Vor mehreren Jahren habe ich in Verbindung mit Kippe⁶⁾ und Simon⁷⁾ gezeigt, daß eine Reihe von stereoisomeren Derivaten des *gem*-Diphenyläthylens existieren, deren hochschmelzende α -Formen durch Sonnenbestrahlung oder das ultraviolette Licht der Schottschen Quecksilberlampe (Uviolampe) in die niedrigschmelzenden β -Formen umgelagert werden können. Die Konfiguration solcher Verbindungen ließ sich in gewissen Fällen durch die Fähigkeit bzw. Unfähigkeit zur Ringbildung der entstandenen Formen feststellen; so ging das zur Ringbildung nicht fähige, hochschmelzende α -Oxydiphenyl-bromäthylen

¹⁾ Diese Berichte 36, 2375 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1190 [1902].

³⁾ Diese Berichte 36, 1470 [1903].

⁴⁾ Vorländer hat auch ein orangefarbenes Monohydrobromid erhalten. Diese Berichte 36, 3537 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 38, 582 [1905].

⁶⁾ Dissertationen, Rostock 1904, S. 99.

⁷⁾ Diese Berichte 37, 4163 [1904]; Ann. d. Chem. 342, 1 [1905].